UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ANDRESSA PILONETTO

**Preparação e caracterização de fotocatalisadores
baseados na modificação de TiO_2 e em compostos de
Ag para a aplicação na degradação do fenol**

Versão original da tese corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
22/07/2016

ANDRESSA PILONETTO

**Preparação e caracterização de fotocatalisadores
baseados na modificação de TiO_2 e em compostos de
Ag para aplicação na degradação do fenol**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Ciências (Química).*

Orientador: Prof. Dr. Renato Sanches Freire

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Pilonetto, Andressa

P642p Preparação e caracterização de fotocatalisadores baseados na
na modificação de TiO_2 e em compostos de Ag para aplicação na
degradação do fenol / Andressa Pilonetto. -- São Paulo, 2016.
138p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador : Freire, Renato Sanches

1. Química ambiental II. Tratamento de água I. T. II. Freire,
Renato Sanches, orientador.

540amb

CDD

Dedico

*Àquela que dá tudo de si para me ver feliz, minha mãe Alaides,
ao meu avô Arlindo (in memoriam) - que desde a infância me instigou sobre a
importância da preservação ambiental, principalmente pelos exemplos.
E ao querido tio Altamir (in memoriam), meu bom amigo que infelizmente partiu cedo
demais.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Renato Sanches Freire pela orientação, amizade e confiança, mas principalmente pela paciência e compreensão das minhas limitações.

À Universidade de São Paulo e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo suporte financeiro.

Aos meus pais Antônio Celso e Alaides, pelo amor, apoio e incentivo, sem os quais eu não teria me tornado a pessoa que sou hoje.

Aos meus irmãos Anderson e Marcos Vinícius e minha irmã do coração, Luciane.

Aos meus familiares por entenderem a minha ausência em momentos importantes de nossas vidas.

Aos meus colegas do Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental - GPQVA, pelos anos de amizade e bom convívio, por terem me adotado como família em São Paulo, em especial à Beatriz, Mariana, Larissa, Daniela e Raquel.

Ao Thiago Hower por dividir o seu conhecimento e seu tempo, pelos inúmeros conselhos e por me levar ao Pacaembu.

Aos amigos da internada artística do Centro de Tradições Gaúchas, CTG Meu Pago pelos momentos de alegria proporcionados e por trazerem um pouco do Sul pro Sudeste.

Ao Laboratório de Simulação e Controle de Processos – LSCP do departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, por permitirem a realização das análises de carbono orgânico total, COT.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e para o meu desenvolvimento científico.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas, o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

“A Terra dá o suficiente para satisfazer as necessidades de todos os homens, mas não sua ganância.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

Pilonetto, A. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores baseados na modificação de TiO_2 e em compostos de Ag para aplicação na degradação do fenol.** 2016. 138p. Tese Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho é reportado o estudo de degradação do fenol via processo de fotocatalise heterogênea pelo uso de radiação eletromagnética visível em duas classes de fotocatalisadores: os baseados no TiO_2 e os baseados na Ag. Os materiais baseados no TiO_2 foram modificados com Ag_2O e Ag_3PO_4 e foram preparados por meio do tratamento hidrotérmico de TiO_2 comercial em meio altamente alcalino. Já os materiais baseados na Ag foram obtidos via reações de precipitação química, tendo sido preparados os seguintes compostos: Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 . A caracterização dos fotocatalisadores obtidos foi feita por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, DRX, fisissorção de N_2 , espectroscopias no ultravioleta – visível por refletância difusa, UV-Vis e no infravermelho, IV.

Os resultados mostraram a obtenção de estruturas com morfologia associada a fios de TiO_2 anatase modificados superficialmente com partículas esféricas de Ag_2O e Ag_3PO_4 , com elevado grau de cristalinidade e pureza de fase. O estudo fotocatalítico revelou que os materiais modificados com Ag_2O e Ag_3PO_4 apresentaram melhor desempenho na fotodegradação do fenol em comparação com TiO_2 puro, com eficiência de 60% de degradação em 5 horas de irradiação de fótons na região do visível. Em relação aos fotocatalisadores a base de Ag, foram obtidas partículas com boa distribuição de tamanho e morfologias associadas a cristais octaédricos de Ag_2O , bastões de Ag_2CO_3 , poliedros de Ag_3PO_4 , bem como partículas multifacetadas de Ag_2CrO_4 . Os resultados indicaram que estes fotocatalisadores apresentaram elevada eficiência na fotodecomposição do fenol. Dentre eles, o Ag_2O e o Ag_3PO_4 foram mais efetivos na remoção do poluente, com eficiência de 90% em apenas 2 horas de tratamento.

Adicionalmente, avaliou-se a formação de radicais hidroxila durante a reação de oxidação, por meio da técnica da fotoluminescência utilizando a cumarina (COU) como uma molécula sonda. Como resultado foi observado que, com exceção do TiO_2 puro,

não houve formação da 7-hidroxicumarina (7HC) como produto fluorescente da reação da cumarina com os radicais $\cdot\text{OH}$.

Além disso, estes fotocatalisadores foram avaliados em relação à estabilidade e desempenho catalítico no reuso. A análise dos resultados obtidos por DRX e MEV dos fotocatalisadores após o uso em estudo fotocatalítico de degradação mostrou que houve a formação de prata metálica na estrutura dos mesmos. No entanto, os fotocatalisadores Ag_2O e Ag_2CO_3 revelaram um aumento na atividade fotocatalítica após o reciclo catalítico, sugerindo que a modificação da estrutura contribuiu positivamente na eficiência da degradação do fenol.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea, TiO_2 , compostos de prata, radiação eletromagnética visível.

ABSTRACT

Pilonetto, A. **Preparation and characterization of TiO₂-modified and Ag-based photocatalysts for phenol degradation.** 2016. 138p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work it is reported the study of phenol degradation by heterogeneous photocatalysis process using TiO₂-based and Ag-based photocatalysts materials, irradiated by visible light. TiO₂-based catalysts were modified with Ag₂O and Ag₃PO₄ and prepared by the alkaline hydrothermal treatment of commercial TiO₂, while the Ag-based materials were obtained by chemical precipitation. It was prepared the following compounds: Ag₂O, Ag₂CO₃, Ag₃PO₄ and Ag₂CrO₄. Photocatalysts characterization was made by microscopy electron scanning (SEM), x ray diffraction (XRD), physisorption N₂ method, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and infrared spectroscopy (FT-IR).

Anatase TiO₂ materials showed wire-like morphology superficially modified with spherical particles of Ag₂O or Ag₃PO₄, with high crystallinity and phase purity. The photocatalytic study found that the materials modified by Ag₂O and Ag₃PO₄ showed better performance in phenol photodegradation than pure TiO₂, with a degradation of 60% after 5 hours of irradiation by visible light. On the other hand, Ag-based catalysts exhibited particles with morphology associated to: Ag₂O octahedrons crystals, Ag₂CO₃ rods, Ag₃PO₄ polyhedrons, and Ag₂CrO₄ multifaceted particles. Ag-based photocatalysts showed high efficiency in the phenol photocatalytic degradation by visible light. Among them, Ag₂O and Ag₃PO₄ were the most effective, with 90% of pollutant degradation after only 2 hours of treatment.

Moreover, the hydroxyl radicals production/role during the oxidative process was investigated by the photoluminescence technique (PL) using coumarin (COU) as a probe molecule. It was found that there was no formation of 7-hydroxycoumarin (7HC) as fluorescent product of the reaction of COU with radicals ·OH, except using pure TiO₂.

Furthermore, the stability and catalytic performance during the reuse of these photocatalysts were evaluated. XRD and SEM analysis after catalyst use in the phenol photodegradation showed that metallic silver formation at their structures surface. Ag₂O and Ag₂CO₃ photocatalysts showed an increase in photocatalytic activity after the

recycle, suggesting that the structure modifications could contribute positively for phenol photodegradation efficiency.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, TiO_2 , silver compounds, visible light.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ilustração esquemática dos processos envolvidos na fotocatalise heterogênea quando uma partícula semicondutora é exposta a radiação eletromagnética. Adaptado de (TAUCHERT; PERALTA-ZAMORA, 2004)	21
Figura 2. Esquema de um reator fotoquímico convencional de vidro encamisado, com tampa em Teflon para ajuste da camisa de vidro Pyrex permitindo a imersão da lâmpada de xenônio em solução.	49
Figura 3. Espectro de emissão de lâmpada de xenônio com filtro de vidro Pyrex.	50
Figura 4. Espectro de absorção na região UV-vis dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (linha cheia) e TiO_2 (linha pontilhada).	54
Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho dos materiais fotocatalisadores a) $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e b) TiO_2 na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (A) e $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (B).	56
Figura 6. Difrátogramas de raios -X dos padrões de referência TiO_2 (a), do padrão Ag_2O (b) e do fotocatalisador preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (c).	58
Figura 7. Imagem MEV do material TiO_2 com ampliações de 30.000 vezes.	59
Figura 8. Imagem MEV do material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ em diferentes ampliações a) 20.000, b) 25.000, c) e d) 50.000 vezes.	60
Figura 9. Isotermas de sorção de N_2 do material fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (•) e TiO_2 (■).	61
Figura 10. Espectros de absorção na região UV-vis dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (linha cheia) e do TiO_2 (linha pontilhada).	62
Figura 11. Espectros de absorção na região infravermelho dos materiais TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ no intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (A) e $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (B).	63
Figura 12. Difrátogramas de raios X do a) padrão de referência TiO_2 (JPDF01-071-116621-1272), b) padrão de referência Ag_3PO_4 (JPDF 01-071-1836) e c) material preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	65
Figura 13. Imagem MEV dos materiais A) TiO_2 com ampliação de 25.000 vezes, e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ em diferentes ampliações B) 35.000, C) 70.000 e D) 150.000 vezes, respectivamente.	67

Figura 14. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de adsorção. C ₀ : 50 mg L ⁻¹ , catalisador: 320 mg (■)TiO ₂ /Ag ₂ O e (●) TiO ₂ /Ag ₃ PO ₄	68
Figura 15. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de degradação, sob radiação eletromagnética visível. C ₀ : 50 mg L ⁻¹ , catalisador: 320 mg do fotocatalisador (●)TiO ₂ /Ag ₂ O, (▲)TiO ₂ /Ag ₃ PO ₄ , (■) TiO ₂ e (*) fotólise (sem catalisador).....	69
Figura 16.Variação da concentração de COT em função do tempo, no estudo de mineralização. C ₀ : 50 mg L ⁻¹ , catalisador: 320 mg do fotocatalisador fotocatalisador (●) TiO ₂ /Ag ₂ O, (▲)TiO ₂ /Ag ₃ PO ₄ e (■) TiO ₂	70
Figura 17. Difratomogramas de raios X dos materiais (A) TiO ₂ /Ag ₂ O, a) antes e b) após uso em estudo fotocatalítico e c) do padrão de difração da Ag (JPDF 4-783) e (B) a) padrão Ag (JPDF 783), do fotocatalisador TiO ₂ /Ag ₃ PO ₄ b) após uso em estudo fotocatalítico e c) antes do uso em estudo fotocatalítico.	74
Figura 18. Imagem MEV do material TiO ₂ /Ag ₂ O após uso em processo de degradação fotocatalítica, em diferentes ampliações a) 50.000 e b) 250.000 vezes.	75
Figura 19. Imagem MEV do materiais TiO ₂ /Ag ₃ PO ₄ após seu uso em estudo fotocatalítico de degradação sob radiação eletromagnética visível, em duas diferentes ampliações A) 100.000 e B) 200.000 vezes, respectivamente.	76
Figura 20. Variação da concentração de fenol em função de tempo, no estudo de degradação do fotocatalisador TiO ₂ /Ag ₂ O, na presença (●) e ausência (■) de O ₂ . C ₀ : 50 mg L ⁻¹ , catalisador: 320 mg.....	78
Figura 21. Intensidade de absorção UV-Vis da cumarina em função do tempo de processo de fotólise. C ₀ : 10 mM, lâmpada de Xe.....	80
Figura 22. Espectro PL obtido durante a irradiação de luz UV de TiO ₂ (A) e luz visível de TiO ₂ /Ag ₂ O (B) disperso em uma solução aquosa de COU, na presença de O ₂ . [COU]: 1 mmol L ⁻¹ [catalisador]: 1 mg L ⁻¹	81
Figura 23. Intensidade de fluorescência em 456 nm em função do tempo de iluminação de luz utilizando os fotocatalisadores TiO ₂ (radiação UV), TiO ₂ /Ag ₂ O e TiO ₂ /Ag ₃ PO ₄ (radiação visível). [COU]: 1 mM, [catalisador]: 1 mg L ⁻¹	82
Figura 24. Espectro UV-Vis do Ag ₂ O preparado.	84
Figura 25. Espectro de absorção na região do infravermelho do Ag ₂ O preparado.	85
Figura 26. Difratomograma de raios X a) do Ag ₂ O padrão de referência (JPDF01-076-1393 43-997 e b) Ag ₂ O preparado.	87

Figura 27. Imagem MEV do material Ag_2O em diferentes ampliações A) 1.000, B) 4.000 e C) 10.000 vezes.....	88
Figura 28. Espectros UV-Vis do Ag_2CO_3 (linha cheia) e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (linha pontilhada).....	90
Figura 29. Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais a) Ag_2CO_3 e b) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$	91
Figura 30. Difrátogramas de raios X a) do Ag_2CO_3 padrão de referência (JPDF01-073-4385), dos materiais preparados b) Ag_2CO_3 e c) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ e do d) Ag_2O padrão de referência JPDF 01-076-1393-43-997.	92
Figura 31. Imagens MEV do Ag_2CO_3 em diferentes ampliações A) 1.000, B) 4.000 e C) 10.000 vezes e do $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ em diferentes ampliações D) 4.000, E) 10.000, F) 50.000 e G) 100.000 vezes.....	94
Figura 32. Espectros UV-Vis do Ag_3PO_4 preparado.	96
Figura 33. Espectro de absorção na região infravermelho do material Ag_3PO_4 preparado.	97
Figura 34. Difrátogramas de raios X a) Ag_3PO_4 padrão de referência (JPDF01-071-1836) e b) do Ag_3PO_4 preparado.....	98
Figura 35. Imagens MEV do material preparado Ag_3PO_4 em diferentes ampliações a) 1.000, b) 4.000 e c) 10.000 vezes.	99
Figura 36. Espectro de UV-vis do Ag_2CrO_4 preparado.	101
Figura 37. Difrátogramas de raios X do a) Ag_2CrO_4 padrão (JPDF01-072-0858) e b) Ag_2CrO_4 preparado.....	102
Figura 38. Imagens MEV do material Ag_2CrO_4 com ampliações de A) 10.000 e B) 50.000 vezes.	102
Figura 39. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de adsorção dos fotocatalisadores (■) Ag_2CO_3 , (▲) Ag_2O e (●) Ag_3PO_4 . C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg.....	104
Figura 40. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de degradação, usando os fotocatalisadores (■) Ag_2CO_3 , (▼) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$, (▲) Ag_2O , (●) Ag_3PO_4 e (*) Ag_2CrO_4 , sob irradiação visível. C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg.	105
Figura 41. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de degradação. C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg do fotocatalisador (■) Ag_2CrO_4 , (●) K_2CrO_4 na ausência de luz e (▲) K_2CrO_4 na presença de luz visível.	107

Figura 42. Variação da concentração de COT em função do tempo no estudo de mineralização usando os fotocatalisadores (■) Ag_2CO_3 , (▲) Ag_2O , (●) Ag_3PO_4 e (*) Ag_2CrO_4 , sob irradiação visível. C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg.	109
Figura 43. Difratogramas de raios X dos materiais puros e após uso em estudo fotocatalítico A) Ag_2O , B) Ag_2CO_3 , C) Ag_3PO_4 e D) Ag_2CrO_4	111
Figura 44. Imagem MEV dos materiais após uso do material em estudo fotocatalítico de degradação, Ag_2CO_3 em diferentes ampliações A) 10.000, B) 50.000, C) 150.000.	114
Figura 45. Imagens MEV do material preparado Ag_3PO_4 após o uso em estudo de fotodegradação em diferentes ampliações A) 2.500, B) 20.000 e C) 35.000 vezes.	115
Figura 46. Imagens MEV do material Ag_2CrO_4 após uso em estudo de fotocatalítico de degradação, com ampliações de A) 20.000 e B) 50.000 vezes.....	116
Figura 47. Eficiência fotocatalítica relativa dos materiais Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 , em seu reuso no estudo de degradação do fenol utilizando radiação visível em 60 minutos de tratamento.	117
Figura 48. Intensidade de fluorescência em 456 nm em função do tempo de irradiação dos fotocatalisadores (■) Ag_2CO_3 , (▲) Ag_2O e (●) Ag_3PO_4 na região do visível. $[\text{COU}]$: 1 mM, $[\text{catalisador}]$: 1 mg L^{-1}	121
Figura 49. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de degradação na presença (●) e ausência de O_2 (■) durante o processo de fotodegradação. (A) Ag_2O (B) Ag_2CO_3 e (C) Ag_3PO_4 . C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg.	124

Sumário

1. Introdução	16
1.1. Princípios do processo de fotocatalise heterogênea.....	20
1.1.1. Absorção de energia pelo fotocatalisador.....	24
1.1.2. Transferência e recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados	25
1.1.3. Reações que ocorrem na superfície	27
1.2. Alternativas para melhorar a eficiência fotocatalítica dos materiais fotocatalisadores	28
1.3. Fotocatalisadores baseados na modificação do TiO_2	31
1.4. Fotocatalisadores baseados na Ag.	35
2. Objetivos.....	43
3. Procedimento Experimental	44
3.1. Preparação dos fotocatalisadores	44
3.1.1. Fotocatalisadores baseados na modificação do TiO_2	44
3.1.1.1. Preparação de nanoestruturas de TiO_2	44
3.1.1.2. Preparação estruturas de TiO_2 modificadas com Ag_2O	44
3.1.1.3. Preparação estruturas de TiO_2 modificadas com Ag_3PO_4	45
3.1.2. Fotocatalisadores baseados na prata	46
3.1.2.1. Ag_2O	46
3.1.2.2. Ag_2CO_3 e Ag_2O/Ag_2CO_3	46
3.1.2.3. Ag_3PO_4	46
3.1.2.4. Ag_2CrO_4	47
3.2. Caracterização dos fotocatalisadores	47
3.3. Ensaio fotocatalítico	48
3.3.1. Sistema Fotocatalítico.....	49
3.3.2. Controle analítico de degradação e mineralização	50
3.3.3. Determinação de radicais $\cdot OH$ pelo método da Cumarina	51

4. Resultados e Discussão	53
4.1. Fotocatalisadores baseados na modificação do TiO_2	53
4.1.1. Caracterização dos fotocatalisadores	53
4.1.1.1. $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$	54
4.1.1.2. $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	61
4.1.2. Ensaio Fotocatalítico	67
4.1.2.1. Influência do oxigênio na atividade fotocatalítica do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$	77
4.1.2.2. Monitoramento da formação de radicais $\text{HO}\cdot$ no processo fotocatalítico de degradação	79
4.2. Fotocatalisadores baseados na Prata.	83
4.2.1. Caracterização dos fotocatalisadores	83
4.2.1.1. Ag_2O	84
4.2.1.2. Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$	89
4.2.1.3. Ag_3PO_4	95
4.2.1.4. Ag_2CrO_4	100
4.2.2. Atividade fotocatalítica.....	103
4.2.2.1. Avaliação da atividade fotocatalítica no reuso dos fotocatalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4	110
4.2.2.2. Monitoramento da formação de radicais $\text{HO}\cdot$ e a influência do O_2 no processo fotocatalítico de degradação do fenol.....	120
5. Conclusões	129
6. Bibliografia.....	133

1. Introdução

Temas como o desenvolvimento sustentável e a poluição ambiental tem sido foco de discussões ao longo dos últimos anos, motivados tanto pelas mudanças provocadas pela ação humana no meio ambiente em que vive, quanto pela resposta do meio ambiente em consequência dessas ações. Segundo o Relatório de *Brundtland* (1987), desenvolvimento sustentável é “o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atender suas próprias necessidades” (COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO, 1988). Sem dúvida, os avanços tecnológicos proporcionaram um aumento na qualidade de vida da população, por exemplo, refletidos no aumento da expectativa de vida. De um modo geral, a tecnologia tornou-se inerente à vida humana, entretanto, aliado ao desenvolvimento tecnológico e aumento da população mundial surgiram algumas questões de elevada importância, como por exemplo, a utilização demasiada dos recursos não renováveis, a degradação do meio ambiente causada por contaminações do solo, do ar e da água, a degradação da camada de ozônio, entre outras fontes causadoras de impactos.

Segundo a Resolução CONAMA nº 001, de 23 de janeiro de 1986, considera-se Impacto Ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: (i) a saúde, a segurança e o bem-estar da população; (ii) as atividades sociais e econômicas; (iii) a biota; (iv) as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e (v) a qualidade dos recursos ambientais.

Aos poucos, tem-se observado que uma opção para a solução do problema da degradação do meio ambiente, em especial da contaminação da água, não é frear o

desenvolvimento, mas sim orientar o desenvolvimento para preservar o meio ambiente e os recursos não renováveis.

A preservação do meio ambiente tem se tornado cada vez mais foco de preocupação da sociedade atual, o que tem levado ao aumento na consciência ambiental da população. Dentro deste contexto, a principal motivação deste trabalho foi atuar e contribuir no desenvolvimento de pesquisa baseada na remediação e tratamento de poluentes presentes em efluentes e águas residuais industriais.

Dentre os grandes problemas que envolvem o meio ambiente e a ação humana, talvez a poluição das águas seja a mais preocupante, uma vez que os corpos d'água geralmente são o destino final de todo poluente solúvel em água mesmo que tenha sido lançado no ar ou no solo. Além disso, ainda podem servir de veículo para a transmissão de doenças, principalmente quando recebe lançamento de esgotos sanitários não tratados, constituindo sério risco à saúde pública.

Outro fator importante associado à problemática da poluição das águas está relacionado ao fato de que, por mais que o potencial hídrico do país seja elevado, a quantidade de água doce disponível para as atividades humanas é relativamente pequena (AZEVEDO, 1999). Além do mais, a relevância das questões que envolvem a poluição da água pode ser percebida na grande quantidade de pesquisas vinculadas ao desenvolvimento de técnicas mais efetivas e robustas na purificação da água, que consumam menos energia e custem menos, e ao mesmo tempo minimizem os impactos ao meio ambiente.

Os problemas mundiais associados à falta de água própria para o consumo são bem conhecidos: 1,2 bilhão de pessoas não têm acesso à água potável, 2,6 bilhões têm pouco ou nenhum saneamento. Consequentemente milhões de pessoas morrem anualmente devido a doenças transmitidas pela água contaminada, como nos casos de

cólera, hepatite A, amebíase, giardíase, rotavírus, etc, bem como pela falta de saneamento (MALATO et al., 2009). Nesse contexto, muito se tem discutido nos últimos anos sobre a problemática da falta de água própria para consumo para as gerações futuras.

Dentre as possíveis fontes de contaminação que levam a poluição das águas, talvez a mais problemática seja a poluição ocasionada pelo despejo incorreto de efluentes industriais e esgoto doméstico sem tratamento prévio, causada pela presença de compostos químicos nocivos ou indesejáveis (AZEVEDO, 1999). Considerando que, de uma forma geral, as atividades industriais são responsáveis pela geração de grande quantidade de resíduos, os efluentes deste segmento comumente contém elevados teores de compostos orgânicos, muitos deles tóxicos ao ambiente aquático (AZEVEDO, 1999).

Dessa forma, o tratamento prévio de efluentes gerados pelo setor industrial, pelos esgotos domésticos e pela agricultura, objetivando a redução da concentração dos poluentes a níveis apropriados, é fundamental para a conservação dos recursos hídricos. Dentro deste contexto, não há dúvidas sobre a urgência em manter, bem como, recuperar a qualidade da água a fim de garantir a nossa sobrevivência. Para reduzir os impactos e problemas ambientais, e ainda facilitar o desenvolvimento sustentável da sociedade humana, se torna indispensável o desenvolvimento de tecnologias acessíveis para a remediação de ambientes naturais degradados. (LI; WANG; MAO, 2014).

Os métodos de tratamento de águas residuais são diversos e variam de acordo com a composição química do efluente, bem como dos padrões de lançamento de efluentes estipulados pelo CONAMA. Tratamentos baseados em processos biológicos são comumente utilizados, no entanto alguns dos compostos orgânicos poluentes são recalcitrantes não sendo biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento (ALMEIDA et al., 2004). Há também os processos

mais tradicionais de tratamento, como a filtração, a adsorção em carvão ativo, osmose reversa, porém tais processos envolvem apenas a transferência de fase do poluente e não são efetivos o suficiente na remoção de compostos persistentes, como fenóis, pesticidas, fármacos, solventes, entre outros (POYATOS et al., 2010).

Diante disso, a remoção desses poluentes persistentes de águas residuais, ou sua transformação em espécies não perigosas representa um importante desafio para a comunidade científica. Dentro deste contexto, surgiram os Processos Oxidativos Avançados (POA), que podem ser usados na descontaminação de água contendo poluentes orgânicos classificados como recalcitrantes, principalmente em sistemas cuja biodegradabilidade é baixa. (MALATO et al., 2009; POYATOS et al., 2010; SANTOS DE ARAÚJO et al., 2016).

Tais tecnologias são baseadas na oxidação química da matéria orgânica, levando-a a espécies cada vez mais oxidadas e, eventualmente, à sua total mineralização. Ou seja, a relevância desses métodos está na capacidade de transformar os poluentes, de forma total ou parcial, em CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos, ou ainda em compostos de estrutura mais simples e, portanto, de fácil degradação pelos métodos convencionais de tratamento (POYATOS et al., 2010).

Esses processos são baseados na produção de espécies radicalares oxidantes e pouco seletivas durante as reações de oxidação, sendo a mais relevante delas, o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (MALATO et al., 2009; POYATOS et al., 2010). Tais radicais podem ser gerados pelo uso combinado de (i) radiação ultravioleta (UV) e peróxido de hidrogênio, (ii) radiação UV e ozônio, (iii) ozônio e peróxido de hidrogênio, (iv) radiação UV e fotocatalisadores e (v) radiação eletromagnética UV, fotocatalisador e peróxido de hidrogênio (AZEVEDO, 1999; MALATO et al., 2009) e (vi) radiação eletromagnética na região do visível e fotocatalisadores.

Neste trabalho optou-se pelo uso da fotocatalise heterogênea como processo responsável pela degradação de poluentes. Este consiste num processo oxidativo avançado em que semicondutores expostos à radiação são capazes de gerar sítios reativos como radicais e lacunas (h^+) (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011).

1.1. Princípios do processo de fotocatalise heterogênea

A fotocatalise consiste no processo em que ocorre a iniciação ou a aceleração de reações de oxidação e redução específicas, quando um material (geralmente um semicondutor) interage com a radiação eletromagnética (PELAEZ et al., 2012; TONG et al., 2012).

Um semicondutor é caracterizado eletronicamente por ter uma banda de valência preenchida por elétrons, enquanto tem uma banda de condução vazia. O espaçamento entre tais bandas é conhecido como *band gap*. A estrutura eletrônica do semicondutor desempenha um papel fundamental no processo de fotocatalise (LI; WANG; MAO, 2014).

Somente a absorção de fótons com energia igual ou maior que a energia de *band gap* (E_g) pode resultar na excitação de elétrons da banda de valência (BV). A Figura 1 ilustra o processo da fotocatalise por meio da excitação de um fotocatalisador ao ser irradiado com radiação eletromagnética, em que ocorre a promoção de elétrons (e^-) para a banda de condução deixando lacunas (h^+) na banda de valência responsáveis pelas reações de oxidação e redução, respectivamente.

Figura 1. Ilustração esquemática dos processos envolvidos na fotocatalise heterogênea quando uma partícula semicondutora é exposta a radiação eletromagnética. Adaptado de (TAUCHERT; PERALTA-ZAMORA, 2004)

A irradiação dos fotocatalisadores com fótons de luz com energia superior ao E_g leva a formação de lacunas positivas (h^+) na banda de valência e elétrons (e^-) na banda de condução. Após a fotoexcitação, os elétrons e lacunas podem migrar para a superfície do fotocatalisador. É importante ressaltar que em semicondutores, os elétrons da banda de condução e^-_{BC} possuem um potencial de redução entre +0,5 V e -1,5 V (VS eletrodo padrão de hidrogênio, NHE), e dessa forma, podem agir como um centro redutor. Já a lacuna da banda de valência h^+_{BV} exibe forte poder oxidante entre +1,0 V e +3,5 V (VS NHE) (TONG et al., 2012).

Assim, a lacuna pode oxidar diretamente o poluente ou a molécula da água e produzir radicais $\cdot OH$, enquanto que o elétron na banda de condução pode reduzir a molécula de oxigênio adsorvida no catalisador para produzir espécies reativas de oxigênio, como o íon radical superóxido ($\cdot O_2^-$). (AHMED et al., 2010). Dentro desse contexto, pode-se afirmar que tanto os sítios reativos, quanto as espécies radicalares produzidas pela reação destes com a H_2O , íons OH^- ou ainda os radicais $\cdot O_2^-$ podem levar à degradação de compostos orgânicos poluentes.

Adicionalmente, as etapas do processo de fotocatalise ilustrado na Figura 1, também podem ser descritas em relação às reações envolvidas. As principais reações (Equações 1 a 10) que podem ocorrer quando um fotocatalisador é ativado por fótons

são estas: (DONG et al., 2015). Nesse processo, poluente* é o produto de degradação do composto poluente envolvido.

Deve-se notar que para que a produção das espécies reativas ocorra com êxito durante o processo de oxidação fotocatalítica, pelo menos, dois eventos devem ocorrer simultaneamente. O primeiro envolve a oxidação de H_2O adsorvida pelas lacunas fotogeradas (Equações 3 e 4), enquanto o segundo envolve a redução de um aceptor de elétrons, geralmente o oxigênio dissolvido, pelos elétrons fotoexcitados (Equação 5). Estas reações levam à produção do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e do íon radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), respectivamente (Equações 3-5). Especificamente, os elétrons da banda de condução podem ser rapidamente capturados pelo oxigênio molecular dissolvido para formar o $\cdot\text{O}_2^-$, que por sua vez, pode ainda reagir com H^+ para gerar o radical hidroperoxila ($\cdot\text{OOH}$) (Equação 6) e, conseqüentemente, H_2O_2 (Equação 7). Estas espécies reativas de oxigênio também podem contribuir para a degradação dos compostos poluentes (PELAEZ et al., 2012).

Porém, quando o processo de redução do O_2 e a oxidação de poluentes não acontecem simultaneamente, existe um acúmulo de elétrons na BC, que pode levar a um aumento na taxa de recombinação do e^- com a h^+ . Então, para que a fotodegradação aconteça de uma forma mais eficiente, se torna primordial prevenir que elétrons acumulem durante o processo fotocatalítico (AHMED et al., 2010). Tal processo será discutido no decorrer do texto.

De maneira geral é possível descrever o processo fotocatalítico baseado no uso de semicondutores de acordo com as seguintes etapas: (i) a absorção da radiação eletromagnética induz a transição de elétrons da BV para a BC, deixando um número igual de vacâncias, (ii) os elétrons excitados e lacunas migram para a superfície do fotocatalisador e, (iii) podem reagir com doadores de elétrons adsorvidos, e aceptores de elétrons, respectivamente (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011; MARTIN et al., 2013; TONG et al., 2012).

A escolha dos materiais semicondutores é particularmente importante, uma vez que determina a capacidade e a eficiência de degradação. Geralmente, juntamente com as estruturas de banda eletrônicas, outras características como a composição química do material, as estruturas morfológica e cristalina, bem como as propriedades de superfície também devem ser consideradas ao se desenvolver um sistema fotocatalítico sensível à luz, eficiente e estável (DONG et al., 2015). Além disso, a área de superfície dos fotocatalisadores, que depende da porosidade e a morfologia dos materiais, também exerce um efeito crucial sobre a atividade fotocatalítica, uma vez que o processo de adsorção dos poluentes ao fotocatalisador é bastante relevante (DONG et al., 2015).

Diante disso, a possibilidade de elevar a eficiência de um fotocatalisador na degradação de compostos por meio do controle de alguns desses parâmetros despertou grande interesse de pesquisadores da comunidade científica. Nesse contexto, neste

trabalho focou-se na tentativa de atuar nessas frentes: (i) estudar semicondutores capazes de absorver fótons na região do visível e ainda modificá-los com essa mesma finalidade; como também (ii) melhorar a separação e transporte das cargas fotogeradas, evitando consequentemente a recombinação das mesmas (Equação 10).

1.1.1. Absorção de energia pelo fotocatalisador

A eficiência fotocatalítica não é apenas influenciada pela natureza dos fotocatalisadores, mas também pela energia luminosa usada no processo. Um dos aspectos mais fascinantes que envolvem a tecnologia da fotocatalise está na possibilidade de empregar luz solar no processo, que é uma fonte de energia segura, abundante e “limpa” (DONG et al., 2015; LI; WANG; MAO, 2014). O sol fornece energia para a superfície da Terra em quantidade quatro vezes superior a quantidade de energia utilizada anualmente pelos seres humanos (DONG et al., 2015). Entretanto, a radiação eletromagnética na região do UV representa menos que 5% da energia solar que atinge a Terra, o que limita a utilização eficiente da luz solar e assim, as aplicações envolvendo semicondutores com elevado E_g , como no caso do TiO_2 .

Uma vez que o principal componente da radiação solar é a radiação eletromagnética visível, o desenvolvimento eficiente de fotocatalisadores ativos nessa região tornou-se então um grande desafio científico-tecnológico (DONG et al., 2015; LI; WANG; MAO, 2014). Existe uma variedade de estratégias que podem ser usadas para aproveitar a radiação eletromagnética visível e tornar o processo da fotocatalise mais acessível e viável.

Muitos pesquisadores tem se preocupado em melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , por exemplo, por meio da dopagem com outros elementos para modular a E_g , (WANG et al., 2013) (ZHOU et al., 2010). Por outro lado, nas ultimas décadas é

crescente o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de novos fotocatalisadores sensíveis a radiação eletromagnética visível.

A capacidade de absorção de energia de um semicondutor desempenha um papel significativo no processo de fotocatalise heterogênea. No entanto, é sempre importante ressaltar que somente a absorção de fótons de energia suficiente para a promoção de elétrons e geração de lacunas não é suficiente para garantir um bom desempenho de um fotocatalisador. Outros fatores também são determinantes, como a capacidade de separação e transporte das cargas fotoexcitadas para a superfície, a velocidade de recombinação dessas cargas, entre outros (MARTIN et al., 2015a; MONIZ et al., 2015).

1.1.2. Transferência e recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados

Como citado anteriormente, um dos fatores limitantes que afetam a eficiência na fotocatalise é recombinação de portadores de carga (e^-/h^+) (MONIZ et al., 2015; PELAEZ et al., 2012). Como se sabe, após excitação, pares elétron-lacuna são formados quando o elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando então uma lacuna na BV. Tal lacuna e elétron podem migrar para a superfície do semicondutor numa escala de picossegundos e, em seguida, participar nas reações de oxidação/redução na superfície. Se os portadores recombinarem mais rápido que as reações redox, a eficiência do processo é bastante prejudicada. Assim, para uma garantir a boa eficiência fotocatalítica, os pares e^-/h^+ devem ser separados o mais rápido possível, migrando para a superfície do fotocatalisador (MONIZ et al., 2015). Tal recombinação pode ocorrer tanto na superfície quanto no interior do fotocatalisador.

No entanto, existem algumas alternativas para ajudar na supressão da recombinação das cargas, como: (i) a utilização de reagentes de sacrifício, que podem capturar lacunas ou elétrons no sistema; (ii) a modificação da morfologia do

fotocatalisador por meio do aumento da área de superfície e favorecimento da difusão dos portadores de carga para a superfície; e ainda (iii) a presença de defeitos cristalinos na estrutura dos fotocatalisadores, (iv) a natureza imperfeita dos contornos dos grãos dos cristais, que são as imperfeições superficiais que separam cristais de diferentes orientações, num agregado policristalino. Além desses, a formação de uma heterojunção, em que portadores de carga são gerados em um fotocatalisador e, em seguida, transferidos para outro material (MONIZ et al., 2015), também pode interferir na recombinação dos portadores de cargas.

Muitas tentativas têm sido feitas no desenvolvimento de abordagens envolvendo materiais com estruturas hierárquicas com a finalidade de facilitar e melhorar a separação de cargas em um semicondutor fotocatalisador (TONG et al., 2012). Por exemplo, quando nanopartículas de um metal nobre, como a Pt, Au, Ag são depositadas sob um material semicondutor, podem atuar como um centro receptor de elétrons fotogerados, promovendo a transferência eletrônica interfacial e facilitando as reações fotocatalíticas nas quais estes elétrons estão envolvidos. Além disso, em um composto de estrutura hierárquica do tipo semicondutor-semicondutor, ambos os tipos de semicondutores podem ficar com a função de aceitor dos fótons incidentes (TONG et al., 2012).

Um exemplo do uso de estruturas compostas de metal-semicondutor na tentativa de evitar a recombinação dos pares e^- e h^+ fotogerados foi descrito no trabalho de Hu e colaboradores, (HU et al., 2013). Nele, os autores mostraram que a formação de heteroestruturas do tipo metal-semicondutor pode ser uma técnica eficaz para aumentar a atividade fotocatalítica de materiais catalisadores por meio da aplicação de nanofios de Ag metálica envoltos em uma casca de Ag_3PO_4 na degradação fotocatalítica da rodamina B. Os resultados indicaram que sob irradiação com radiação eletromagnética

na região do visível o Ag/Ag₃PO₄ apresentou maior eficiência na degradação do corante, em relação ao Ag₃PO₄ e aos nanofios de Ag puros, uma vez que foi capaz de degradar totalmente o corante em apenas 6 minutos de processo. Os autores afirmaram ainda, que o desempenho fotocatalítico mais pronunciado do Ag/Ag₃PO₄ foi devido aos nanofios de Ag da heteroestrutura atuarem como bons aceptores de elétrons, facilitando a transferência de elétrons originados na “casca” de Ag₃PO₄. Desse modo, os elétrons fotoexcitados foram transferidos para os fios de Ag, enquanto as lacunas fotogeradas permaneceram localizadas no Ag₃PO₄, promovendo assim a separação efetiva das cargas. Ao mesmo tempo, discutiram ainda que a elevada concentração de lacunas no Ag₃PO₄ poderia acelerar significativamente a reação fotocatalítica de degradação do corante orgânico estudado.

1.1.3. Reações que ocorrem na superfície

A ciência voltada ao ramo da química de superfície tem atraído uma atenção considerável, uma vez que as propriedades de um material são fortemente dependentes da sua superfície e considerando-se que as reações fotocatalíticas acontecem sobre a superfície dos semicondutores. Nos últimos anos, alguns progressos foram feitos em relação à síntese de materiais fotocatalíticos com morfologia controlada e investigações sobre a relação entre as características morfológicas ou estruturais e as propriedades catalíticas (TONG et al., 2012).

Geralmente, as diferentes faces de um cristal apresentam propriedades físicas e químicas distintas (LIU et al., 2010). Considerando que as reações fotocatalíticas acontecem sobre a superfície dos semicondutores, a abordagem do crescimento preferencial de faces cristalinas em semicondutores vem ganhando destaque nessa área, uma vez que pode refletir no desempenho fotocatalítico dos materiais. Nesse sentido, o

estudo e desenvolvimento de estruturas unidimensionais (1D) e a sua influência na resposta fotocatalítica também ganhou destaque nos últimos anos. Esses materiais recebem essa nomenclatura devido à pelo menos uma das suas dimensões estarem escala nanométrica, como no caso de fios, fitas e tubos. Elas serão apresentadas no decorrer do texto.

1.2. Alternativas para melhorar a eficiência fotocatalítica dos materiais fotocatalisadores

É sempre oportuno lembrar que as principais etapas envolvidas na fotocatalise estão relacionadas com a absorção de fótons de energia, a separação efetiva e migração das cargas fotogeradas e as reações dessas cargas com as espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011; MARTIN et al., 2013; TONG et al., 2012). Nesse sentido, várias alternativas tem sido relatadas com o objetivo de aperfeiçoar os sistemas compreendidos nessas etapas do processo de fotocatalise. Algumas abordagens já foram descritas, porém a seguir será dada ênfase a formação de compostos pelo acoplamento de semicondutores.

Heterojunções formadas entre dois materiais sólidos têm despertado o interesse de muitos pesquisadores, incluindo as junções entre dois semicondutores (S-S) (HUA et al., 2013; PIRHASHEMI; HABIBI-YANGJEH, 2015), semicondutor e metal (S-M), e de semicondutores e materiais carbonáceos (S-C) (BAI et al., 2013; DONG et al., 2015; XU et al., 2015a) de carbono, grafeno, etc (MONIZ et al., 2015).

Muitos esforços têm sido feitos na síntese de diferentes semicondutores acoplados. Estes podem aumentar significativamente a eficiência fotocatalítica, pois atuam reduzindo a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados. Além disso, estes compostos também podem compensar as desvantagens dos componentes

individuais, e induzir um efeito sinérgico, tal como uma separação de carga eficiente e melhoria na fotoestabilidade (MONIZ et al., 2015). Aliado a estas questões, o acoplamento de semicondutores para formar uma heterojunção também pode trazer benefícios à fotocatalise no sentido de estender a faixa espectral de absorção de fótons (LI; WU, 2015).

Sarkar e colaboradores, (SARKAR et al., 2013a) por sua vez, relataram em seu estudo o potencial fotocatalítico de microesferas heteroestruturadas de $\text{Ag}_2\text{O-TiO}_2$ utilizadas como fotocatalisador na remoção do corante alaranjado de metila, quando irradiado com radiação eletromagnética na região UV. As microesferas de TiO_2 foram obtidas por meio do tratamento hidrotérmico do butóxido de titânio, enquanto o Ag_2O foi depositado sobre as esferas por meio da fotorredução de solução de AgNO_3 em meio alcalino. Os resultados mostraram que as heteroestruturas obtidas foram mais eficientes na redução da concentração do corante se comparado ao TiO_2 puro, e também que a capacidade de degradação foi diretamente proporcional à fração molar $\text{Ag}_2\text{O/TiO}_2$, com total descoloração do corante em 15 minutos de irradiação UV utilizando o fotocatalisador $\text{Ag}_2\text{O/TiO}_2$ 4:1. Os autores atribuíram o aumento na atividade fotocatalítica das microesferas de $\text{Ag}_2\text{O/TiO}_2$ à formação de uma junção que contribuiu na transferência de elétrons fotogerados no Ag_2O para o TiO_2 , reduzindo assim a taxa de recombinação e^-/h^+ .

Hua e colaboradores, (HUA et al., 2013) prepararam um material híbrido de $\text{Ag}_2\text{O-TiO}_2$ a partir do recobrimento de esferas de TiO_2 com partículas nanométricas de Ag_2O . Eles avaliaram a atividade fotocatalítica do material heteroestruturado por meio da fotodegradação sob radiação eletromagnética visível do corante alaranjado de metila, 14 mg L⁻¹. Observaram que, comparando com o TiO_2 e Ag_2O puros, a eficiência fotocatalítica do material híbrido foi muito superior, com cerca de 98 % de degradação

do corante em 60 minutos. Os autores atribuíram o aumento na eficiência fotocatalítica à formação da heteroestrutura de $\text{Ag}_2\text{O-TiO}_2$, uma vez que a fotodegradação envolvendo os semicondutores separadamente foi cerca de 3 vezes inferior ao material misto.

Zhang e Li, (ZHANG; LI; ZHANG, 2015) utilizaram o material heteroestruturado $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ para degradar 4-nitrofenol sob irradiação de radiação eletromagnética visível. O fotocatalisador baseou-se em nanofibras de TiO_2 , em cuja superfície foi agregado partículas de Ag_3PO_4 . Os resultados obtidos mostraram que o 4-nitrofenol foi quase que totalmente degradado em 50 minutos de processo. Os autores atribuem a eficiência do material à formação da heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ que elevou a capacidade de absorção de radiação eletromagnética na região do visível, como também preveniram a recombinação entre os elétrons e lacunas.

Outro exemplo interessante envolvendo compostos de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ foi reportado por Yao e colaboradores, (YAO et al., 2012) obtido pela síntese de Ag_3PO_4 na superfície de TiO_2 (P25) pelo método da precipitação química. Nesse estudo, os autores avaliaram a atividade fotocatalítica do material $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ pelo uso de radiação eletromagnética tanto na região UV quanto visível, na fotodegradação do corante azul de metileno. Na presença de radiação eletromagnética na região visível, o material $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ apresentou cerca de 90% de degradação com 6 minutos de processo, enquanto que sob as mesmas condições, o Ag_3PO_4 puro levou 9 minutos para degradar 90% do corante. O mesmo estudo foi realizado usando o $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ e TiO_2 puro como fotocatalisadores sob uso de radiação eletromagnética UV na presença do corante. Por comparação, o material heteroestruturado $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ apresentou atividade muito superior ao TiO_2 puro na degradação do corante estudado. Ainda segundo os autores, embora a área superficial específica obtida para partículas de TiO_2 ($51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) seja

superior a área do composto $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ ($23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a constante de velocidade aparente obtida foi apenas $\frac{1}{4}$ da constante do $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$. Eles atribuíram o aumento da eficiência catalítica do material $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ à maior separação de cargas proporcionada pela junção dos semicondutores, evitando assim a sua recombinação.

Nesse contexto, neste trabalho abordou-se este conceito de heterojunção como uma estratégia para melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 por meio da combinação com materiais semicondutores, com apreciável absorção de radiação eletromagnética visível e alta eficiência: TiO_2 com Ag_2O e Ag_3PO_4 .

1.3. Fotocatalisadores baseados na modificação do TiO_2

O papel pioneiro de Fujishima e Honda, (FUJISHIMA; HONDA, 1972) impulsionou milhares de manuscritos e patentes ao descobrirem que ao irradiar um semicondutor, como o dióxido de titânio, com radiação eletromagnética UV foi possível separar o hidrogênio e o oxigênio da água, reação conhecida como *water splitting* (PAZ, 2010). Desde então, muitos pesquisadores tem estudado a fotocatálise sobre o TiO_2 , e cada vez mais se tem focado no entendimento dos princípios fundamentais, no aumento da eficiência fotocatalítica e na ampliação das possibilidades de aplicações (TONG et al., 2012).

Infelizmente, o TiO_2 não é ideal em processos que envolvem a fotocatálise solar. A grande desvantagem está no elevado *band gap* (3,2 eV), que permite que seja ativado apenas pela irradiação de fótons na região do UV ($\lambda \leq 387 \text{ nm}$ para anatase), o que então limita a eficiência prática para aplicações solares (PELAEZ et al., 2012; TONG et al., 2012).

Durante a última década várias estratégias foram estudadas na tentativa de modificar o TiO_2 , incluindo as já mencionadas, modulação da energia de banda via

dopagem com elementos como N, C e S; a construção de heterojunções pela combinação do TiO₂ com metais como Ag (WANG et al., 2013), Au (PU et al., 2008; WANG et al., 2012b), ou outro semicondutor como o NiO, RuO₂, WO₃ ou CdS, para melhorar a sua sensibilidade à luz (TONG et al., 2012). Além disso, outras estratégias também foram avaliadas ao longo dos anos, podendo ser resumidas em modificações morfológicas, tais como a obtenção de cristais com predomínio de faces mais reativas, e ainda a síntese de estruturas unidimensionais, tais como nanotubos e nanofios, que permitem maior área superficial e, portanto, mais sítios reativos.

A síntese de nanotubos tornou-se um dos mais importantes temas de pesquisa em nanotecnologia, impulsionando a produção de diversos materiais com estrutura tubular durante as últimas décadas (LEE; LIU; CHEN, 2009). Nesse contexto, os nanotubos e nanofios de TiO₂ têm sido extensivamente estudados visando aplicações em fotocatalise, principalmente devido à sua estrutura morfológica, estabilidade e área superficial específica (ZHANG et al., 2012).

Segundo Kasuga, nanotubos de TiO₂ contém muitos grupos hidroxila superficiais, e são eficientes na adsorção de íons (KASUGA, 2006). Além disso, alguns autores, (TONG et al., 2012) afirmam que geralmente um aumento na razão de aspecto dos materiais resulta num aumento da atividade fotocatalítica, pois permite uma melhor separação dos pares e^-/h^+ que pode contribuir na redução do tempo de recombinação das cargas fotogeradas. Assim, as propriedades destes novos materiais despertou o interesse para explorá-los como fotocatalisadores no processo de fotocatalise heterogênea.

Os métodos mais comuns na obtenção de nanoestruturas 1D de TiO₂ incluem o uso de *templates*, a oxidação anódica ou ainda o método hidrotérmico (KIM et al., 2012; TURKI et al., 2013). Em relação aos demais, o método hidrotérmico apresenta maior versatilidade. Kasuga e colaboradores, (KASUGA, 2006) reportaram a preparação de

nanotubos de TiO_2 de forma simples, pelo método hidrotérmico em meio altamente alcalino.

No entanto, vários fatores podem influenciar na formação dessas nanoestruturas de TiO_2 , como a temperatura e tempo de processo, a estrutura do material precursor, a natureza e a concentração da solução alcalina, e o tipo de lavagem do material final (TURKI et al., 2013). A partir de então, muitos pesquisadores tem buscado estudar as condições otimizadas de síntese para preparar nanotubos com alto rendimento, de uma maneira simples e barata, impulsionando assim as pesquisas na área de nanomateriais (LEE; LIU; CHEN, 2009).

A possibilidade de explorar as propriedades dessas estruturas aliado a sua capacidade de adsorção de íons, motivaram o desenvolvimento novos fotocatalisadores. Assim, baseados na modificação de nanoestruturas 1D de TiO_2 com outros compostos, por meio da adição de íons Ag^+ desenvolveu-se os materiais fotocatalisadores utilizados nesse trabalho, por meio da modificação de nanofios de TiO_2 com o Ag_2O e Ag_3PO_4 .

Por exemplo, em seu estudo, Zhou e colaboradores, (ZHOU et al., 2010) avaliaram a eficiência catalítica de nanofios de $\text{Ag}_2\text{O-TiO}_2$ na fotodegradação do alaranjado de metila, utilizando radiação eletromagnética visível. Os autores prepararam o material fotocatalisador por meio do tratamento hidrotérmico do TiO_2 comercial (P25) em meio alcalino, obtendo primeiramente os fios de TiO_2 . Em seguida, por meio da suspensão dos fios de TiO_2 em solução de AgNO_3 seguido da adição de NaOH , obtiveram estruturas com dimensões nanométricas. Os resultados mostraram uma eficiência de 80% na degradação do corante com 25 minutos de processo, utilizando a radiação visível. Os autores atribuíram o bom desempenho do fotocatalisador preparado à presença do Ag_2O na estrutura do material, uma vez que o TiO_2 puro não apresentou atividade fotocatalítica nessa região. No entanto, observaram que o Ag_2O puro também

apresentou boa eficiência, com 74% de degradação do corante no mesmo intervalo de processo.

Wan e colaboradores, (WAN et al., 2015) publicaram um trabalho em que relatam a obtenção de estruturas nanotubulares de Ag_3PO_4 com diâmetro externo de 350 nm e cerca de 2,1 μm de comprimento, de maneira simples pelo uso de *templates* ou moldes. De forma comparativa, eles avaliaram a capacidade de nanotubos e partículas irregulares de Ag_3PO_4 em degradar o fenol, sob radiação eletromagnética visível. Os autores observaram que os nanotubos de Ag_3PO_4 apresentaram atividade fotocatalítica superior às partículas de Ag_3PO_4 na degradação do poluente, o que provavelmente esta relacionada à estrutura porosa dos nanotubos, uma vez que podem promover a absorção de radiação eletromagnética visível e a separação dos pares de elétrons-lacunas fotogerados eficientemente. Especificamente, os autores atribuíram aos nanotubos de Ag_3PO_4 alguns fatores que podem ajudar a compreender o seu melhor desempenho fotocatalítico, como por exemplo, a possibilidade da existência de mais sítios ativos - tanto na superfície interna quanto externa - dos nanotubos; a cavidade de ambas as extremidades fornece meios para a difusão das moléculas de corante para dentro da parte interna do tubo, o que pode facilitar a capacidade adsorção do catalisador.

He e seus colaboradores, (HE et al., 2016) por meio de um estudo em que prepararam nanofios de TiO_2 sob os quais, posteriormente, dispersaram partículas de Ag_2O via método de precipitação química. A atividade fotocatalítica destas estruturas foi avaliada usando-se radiação eletromagnética UV na degradação do corante alaranjado de metila, 10 mg L^{-1} . Os autores avaliaram comparativamente o desempenho do TiO_2 puro, e observaram que os fios de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ apresentaram maior eficiência fotocatalítica na degradação do corante. O aumento na atividade catalítica foi atribuído

pelos autores devido ao Ag_2O na heteroestrutura de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ que pode atuar na captura de elétrons para promover a separação de e^-/h^+ no fotocatalisador.

Como observado nos exemplos citados, uma abordagem bastante utilizada na modificação do TiO_2 no intuito de elevar sua atividade fotocatalítica, seja pelo aumento da capacidade de absorção de fótons na região do visível, seja pela redução da taxa de recombinação das cargas foto geradas está no acoplamento de estruturas de TiO_2 a materiais semicondutores compostos de Ag.

Uma vez que o Ag_2O e Ag_3PO_4 foram utilizados como semicondutores no acoplamento com o TiO_2 na tentativa de aumentar seu potencial fotocatalítico, também se optou pela avaliação de tais compostos de prata como fotocatalisadores na degradação de compostos, via processo de fotocatalise heterogênea. Desta forma, uma parte deste trabalho também envolve o desenvolvimento e estudo de compostos baseados na prata, na forma de óxido e sais insolúveis e serão descritos a seguir.

1.4. Fotocatalisadores baseados na Ag.

Em 2010, na busca por fotocatalisadores semicondutores ativos na decomposição direta da molécula da água em O_2 e H_2 sob a irradiação de fótons de energia na região visível, Yi e seus colaboradores, (Yi et al., 2010b) avaliaram o uso do Ag_3PO_4 como semicondutor capaz de aproveitar a radiação eletromagnética visível para oxidar a água, bem como decompor os contaminantes orgânicos na solução aquosa. Mais especificamente, este novo fotocatalisador conseguiu eficiências quânticas de até 90% em comprimentos de onda maiores que 420 nm.

A partir de então, muitos trabalhos envolvendo este material como fotocatalisador no processo de fotocatalise vem sendo desenvolvidos e estudados, dando início a uma nova abordagem no uso de semicondutores fotoativos na região visível.

Dentre os principais, uma série de compostos de prata tem demonstrado excelente desempenho fotocatalítico na presença de radiação eletromagnética visível, caracterizando assim uma classe de novos fotocatalisadores.

Os semicondutores baseados na Ag são sensíveis à radiação eletromagnética visível devido à pequena E_g ($>3,0$ eV). Dentre eles, o Ag_2O , Ag_2S , AgX ($X=Cl, Br, I$), Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 etc., têm sido amplamente avaliados. No entanto, é importante lembrar que o desempenho fotocatalítico de um semicondutor é afetado não somente pela E_g , mas também pela sua composição, estrutura cristalina e morfológica, entre outros.

É importante ressaltar ainda que esses fotocatalisadores podem ser obtidos por rotas de síntese extremamente simples, como o método de precipitação química, uma vez que a maioria desses materiais são compostos por sais insolúveis de prata. Dessa forma, o controle e modificação de alguns parâmetros experimentais, como a concentração dos reagentes, a velocidade de adição dos reagentes, a temperatura do meio reacional, permite a obtenção de materiais com diferentes morfologias, tamanho de partícula e área superficial.

Aliado a isso, também se pode citar o uso de surfactantes, e agentes direcionadores de estrutura, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS), etilenoglicol (EG), polivinilpirrolidona (PVP), entre outros. Dessa forma, o uso desses agentes permite a possibilidade da obtenção de cristais com o controle no crescimento preferencial de algumas faces cristalinas mais reativas que outras, como foi abordado anteriormente.

Dentre os materiais baseados na prata, o óxido de prata Ag_2O vem ganhando cada vez mais destaque. O Ag_2O é um pó castanho e tem sido amplamente utilizado em alguns setores industriais, por exemplo, como agentes de limpeza, agentes conservantes,

corantes, materiais de eletrodos, e catalisadores para a ativação de alcanos e epoxidação de olefinas.

Segundo Wang e colaboradores, (WANG et al., 2011) a energia de *band gap* (E_g) do Ag_2O é de aproximadamente 1,2 eV e o potencial de redução da banda de condução é de aproximadamente +0,2 V (vs NHE). Por possuir uma E_g que permite uma absorção de fótons de energia na região do visível, o Ag_2O pode ser considerado uma boa opção no uso em células fotovoltaicas, e em processos fotocatalíticos voltados ao uso de energia solar. Assim, nos últimos anos, tem crescido o interesse dos pesquisadores pelo uso do Ag_2O nessa área de pesquisa, principalmente devido à sua boa atividade catalítica.

No entanto, devido às propriedades fotossensíveis e instáveis em relação à radiação eletromagnética, o Ag_2O é mais comumente utilizado como co-catalisador de semicondutores tradicionais, como o TiO_2 .

Alguns exemplos nesse sentido já foram citados anteriormente (ZHOU et al., 2010)(SARKAR et al., 2013a)(HE et al., 2016)(HUA et al., 2013), e reforçam o crescente uso do Ag_2O como um sensibilizador. Por outro lado, este óxido também apresenta boa atividade fotocatalítica quando utilizado puramente como fotocatalisador (WANG et al., 2011)(WANG et al., 2012a).

Por exemplo, Wang e colaboradores, (WANG et al., 2011) reportaram o uso do Ag_2O como um novo fotocatalisador na fotodegradação do corante alaranjado de metila. Os autores obtiveram partículas com tamanho de 100 a 500 nm pela reação de precipitação de $AgNO_3$ com NaOH. Segundo eles, mesmo com área superficial relativamente baixa se comparado a demais fotocatalisadores ($2,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), praticamente todo o corante foi degradado em 120 minutos de processo utilizando radiação visível,

sugerindo que o Ag₂O pode ser utilizado como um fotocatalisador no processo de degradação de corantes.

Outro composto de prata que tem chamado a atenção dos pesquisadores em relação a processos fotocatalíticos de degradação é o Ag₂CO₃. Devido a pequena E_g de 2,4 eV aliada a notável atividade fotocatalítica na região visível, o Ag₂CO₃ surgiu como uma opção promissora na fotodegradação de poluentes orgânicos (MEHRAJ et al., 2014). Adicionalmente, tal material pode ser obtido facilmente a partir do Na₂CO₃ e AgNO₃ sob condições brandas. Além disso, o Ag₂CO₃ pode sofrer decomposição térmica pela perda de uma molécula de CO₂ para formar Ag₂O, e posteriormente Ag. Dessa forma, partículas de Ag₂CO₃ podem ser usadas na obtenção de partículas de Ag₂O e/ou Ag por aquecimento. As equações 11 e 12 apresentam as reações envolvidas no processo de decomposição do Ag₂CO₃.

Dessa forma, levando em conta a possibilidade de obter partículas de Ag₂O a partir de Ag₂CO₃, neste trabalho objetivou-se também a síntese de um material misto de Ag₂O/Ag₂CO₃ obtido pelo tratamento térmico parcial do Ag₂CO₃, na tentativa de avaliar a influência das partículas de Ag₂O na estrutura do Ag₂CO₃ na atividade fotocatalítica deste material fotocatalisador.

Um exemplo da potencialidade do Ag₂CO₃ como fotocatalisador foi reportado por Xu e seus colaboradores, (XU et al., 2011) em que avaliaram a eficiência fotocatalítica de bastões de Ag₂CO₃, obtidos pelo método da precipitação. Para isso, os autores utilizaram radiação eletromagnética visível para degradar o fenol. Como resultado, após 120 minutos de processo foi observada redução da concentração do fenol de 88%, acompanhado da remoção de carbono orgânico total (COT) de cerca de

80%. Segundo os autores, tal redução de COT confirma que o fenol foi realmente mineralizado durante o processo usando o Ag_2CO_3 como fotocatalisador. Os autores ainda avaliaram o potencial bactericida do fotocatalisador na destruição da *E. coli* e os resultados mostraram que o Ag_2CO_3 é bastante ativo na destruição da bactéria, uma vez que após 30 minutos de processo fotocatalítico a *E. coli* foi praticamente eliminada do meio.

Ren e colaboradores, (REN et al., 2015b) avaliaram a capacidade de fotodegradação do Ag_2CO_3 sob radiação eletromagnética visível. Em tal estudo, partículas com tamanho de alguns micrometros foram obtidas pelo método de precipitação de AgNO_3 com NaHCO_3 e foram empregadas na degradação de fenol, 10 mg L^{-1} . Com 180 minutos de processo, os autores observaram cerca de 55% de degradação do fenol, evidenciando o potencial fotocatalítico do material. No entanto, eles afirmaram ainda que a eficiência do processo pode ser aumentada pelo acoplamento de Ag_2O e nitreto de carbono grafite ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) a estrutura do Ag_2CO_3 , devido a maior separação dos pares elétron-lacuna fotogerados no processo fotocatalítico.

A eficiência fotocatalítica do Ag_2CO_3 também foi avaliada por Xu e colaboradores, (XU et al., 2015b) por meio do estudo de fotodegradação do composto ciprofloxacina (CIP). Os autores prepararam poliedros de Ag_2CO_3 com tamanho de 1 μm e área superficial específica de 7,5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Como resultado observaram 65% de degradação da ciprofloxacina em 3 horas de exposição do fotocatalisador à radiação eletromagnética visível, enquanto que os estudos de mineralização revelaram uma remoção de COT de 30% para o mesmo intervalo de processo.

Outro fotocatalisador estudado neste trabalho envolveu o Ag_3PO_4 . Como citado anteriormente, o trabalho de Yi e seus colaboradores, (YI et al., 2010b) reportaram o uso do Ag_3PO_4 como um semicondutor para aplicações fotocatalíticas com elevados

rendimentos, impulsionou fortemente para o estudo e desenvolvimento de diversas estruturas de Ag_3PO_4 . Desde então, muitos estudos tem sido desenvolvidos em relação à síntese de materiais com base no Ag_3PO_4 com diferentes morfologias, tamanho de partículas, área superficial e estruturas cristalinas, bem como o acoplamento de tais materiais a outros compostos, semicondutores ou não, como no caso dos materiais carbonáceos. As principais aplicações envolvem tanto a remediação de poluentes quanto a geração de H_2 e O_2 a partir da H_2O (MARTIN et al., 2013; YI et al., 2010b).

Katsumata e seus colaboradores, (KATSUMATA et al., 2013) avaliaram eficiência fotocatalítica do Ag_3PO_4 na degradação do bisfenol A utilizando partículas esféricas de Ag_3PO_4 com tamanho variando de 0,3 a 1,5 μm . Os testes fotocatalíticos mostraram que o bisfenol foi totalmente degradado após 10 minutos de exposição do material a radiação visível. Além disso, a remoção de COT foi gradual em função do tempo, atingindo 83% com 180 minutos de processo. Além disso, os autores revelaram ainda que o material é estável por até 5 ciclos catalíticos, mantendo a mesma eficiência durante o ciclo. Tal resultado é bastante relevante, pois se opõe a muitos outros trabalhos na literatura que relatam o efeito de fotocorrosão sofrida pelo Ag_3PO_4 durante o processo fotocatalítico, inferindo ao material uma baixa estabilidade química.

Hewer e colaboradores, (HEWER et al., 2014) avaliaram a atividade fotocatalítica do Ag_3PO_4 na degradação do fenol usando radiação eletromagnética visível. Partículas micrométricas de Ag_3PO_4 com área superficial específica de $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ foram obtidas por meio de reação de precipitação de AgNO_3 e Na_3PO_4 e foram aplicadas na remoção de solução de fenol, 50 mg L^{-1} . Os autores reportaram que após 1 hora de tratamento aproximadamente 75% do fenol foi mineralizado. Além disso, o trabalho também avaliou a influência do oxigênio dissolvido no processo de fotocatalise

em que foi considerado que durante a fotodegradação ocorre um processo de competição entre a produção de O_2 e a oxidação do fenol.

Dentre os novos materiais fotocatalisadores baseados na Ag que têm sido citados como potenciais em aplicações solares, talvez o Ag_2CrO_4 seja o menos comum. Mesmo com valor de E_g de 1,75 eV, o que permite forte absorção de fótons de energia na região visível, os estudos sobre Ag_2CrO_4 ainda são bem limitados. O Ag_2CrO_4 pode ser preparado via vários métodos, tais como precipitação (XU et al., 2015a), micela reversa, tratamento hidrotérmico (LIU et al., 2012; XU et al., 2014).

Por exemplo, Xu e colaboradores, (XU et al., 2014) avaliaram a atividade fotocatalítica de partículas de Ag_2CrO_4 obtidos por três métodos diferentes: microemulsão, precipitação e tratamento hidrotérmico. Segundo o estudo, o material preparado por meio da metodologia de microemulsão exibiu maior eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno, usando radiação eletromagnética visível. A constante de velocidade obtida no estudo de degradação envolvendo esse material foi de $0,033 \text{ min}^{-1}$, cerca de 1,5 e 2,7 vezes maior que a constante do material obtido por precipitação e tratamento hidrotérmico, respectivamente. Os autores atribuíram tal resultado ao tamanho de partícula obtida pelo método da microemulsão em relação as demais partículas, 800 nm (precipitação) e 1,2 μm (hidrotérmico). Além disso, relacionaram a maior eficiência catalítica do material à maior área superficial, e à sua maior capacidade de absorção de fótons na região visível.

Liu e colaboradores, (LIU et al., 2012) avaliaram a eficiência fotocatalítica do Ag_2CrO_4 na degradação do pentaclorofenol (PCP), sob radiação eletromagnética visível. Tal fotocatalisador foi preparado via processo hidrotérmico utilizando aquecimento por microondas e a atividade fotocatalítica foi avaliada em função da degradação do PCP, 50 mg L^{-1} numa proporção 0,75 g L^{-1} . Segundo os autores, com 60 minutos de processo,

o Ag_2CrO_4 foi capaz de degradar totalmente o poluente, no entanto para uma remoção de COT de 98% foi necessário 300 minutos de processo.

Zhu e colaboradores, (ZHU et al., 2015) sintetizaram os materiais fotocatalisadores Ag_2CrO_4 e $\text{AgBr-Ag}_2\text{CrO}_4$ por meio da reação de precipitação, e compararam a eficiência fotocatalítica desses materiais na degradação do corante rodamina B, na presença de radiação eletromagnética visível. Como resultado, os autores observaram que o composto $\text{AgBr-Ag}_2\text{CrO}_4$ foi mais eficiente na degradação do corante do que o Ag_2CrO_4 puro, com 93% de remoção do corante depois de 35 minutos de processo. Já, sob as mesmas condições o Ag_2CrO_4 puro apresentou eficiência na degradação de 73%. Os autores atribuem o melhor desempenho do material composto à maior capacidade de absorção de fótons do material, devido ao fato que o AgBr pode atuar na proteção da dissolução do Ag_2CrO_4 em solução.

Com base no que foi exposto, a motivação deste trabalho foi estudar os materiais baseados na prata, como proposta para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores ativos na região do visível, bem como utilizá-los na modificação do TiO_2 , um semicondutor amplamente estudado até hoje e com potencial fotocatalítico comprovado.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi preparar diferentes fotocatalisadores fotoativos na região do espectro visível, para a degradação do fenol via processo de fotocatalise heterogênea.

Especificamente, estudou-se o desenvolvimento de fotocatalisadores baseados na modificação do TiO_2 com dois compostos de prata. Nesse sentido, neste trabalho foi proposto (i) a obtenção de estruturas 1D de TiO_2 modificadas com Ag_2O e Ag_3PO_4 , (ii) caracterização desses materiais obtidos e (iii) a avaliação da sua atividade fotocatalítica em que comparou-se a potencialidade destes materiais obtidos em relação ao TiO_2 puro, frente a degradação do fenol sob radiação eletromagnética visível artificial.

Este trabalho também envolveu a preparação de estruturas de materiais compostos de Ag, como o Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 . Diante disso, o objetivo desta etapa foi obter materiais fotocatalisadores de Ag empregando-se metodologias de síntese relativamente simples, bem como sua posterior caracterização. Além disso, como proposta na avaliação do potencial fotocatalítico desses materiais preparados, realizou-se ainda ensaios de degradação e mineralização do fenol, sob radiação eletromagnética visível.

Este trabalho também teve como meta o monitoramento da formação dos radicais hidroxila durante o processo de fotocatalise envolvendo os materiais preparados, bem como a avaliação da influência do O_2 na eficiência da remoção do fenol. Estudou-se ainda, a possibilidade de reuso desses materiais em um segundo estudo fotocatalítico, com a finalidade de avaliar a estabilidade dos fotocatalisadores obtidos.

3. Procedimento Experimental

3.1. Preparação dos fotocatalisadores

3.1.1. Fotocatalisadores baseados na modificação do TiO_2

3.1.1.1. Preparação de nanoestruturas de TiO_2

As nanoestruturas de TiO_2 foram obtidas por meio do processo hidrotérmico, seguindo a metodologia reportada por Kasuga e colaboradores, (KASUGA, 2006). Inicialmente, dispersou-se 2,0 g de TiO_2 comercial (Baker – 100% anatase) em 56 mL de solução de NaOH 10 mol L^{-1} em autoclave de Teflon por 1 hora, seguido de aquecimento em estufa a 120°C por 24 horas. As estruturas obtidas foram pré-lavadas com solução HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e água deionizada por cinco vezes e depois foram secas a 70°C em estufa por 12 horas.

3.1.1.2. Preparação estruturas de TiO_2 modificadas com Ag_2O

O fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ foi preparado por meio do processo hidrotérmico realizado em autoclave de Teflon com capacidade de 80 mL. Nesta, foram adicionados 1,40 g de TiO_2 comercial (Baker – 100% anatase) disperso em 56 mL de solução de NaOH , 10 mol L^{-1} . Após 1 hora de agitação, adicionou-se 2,97 g de AgNO_3 e agitou-se até a homogeneização. Por fim, a autoclave foi transferida para uma estufa a 120°C por 24 horas. O sólido resultante foi filtrado e em seguida lavado com H_2O diversas vezes e posteriormente seco a 70°C em estufa por 12 horas. Este material foi preparado utilizando uma proporção molar $\text{AgNO}_3/\text{TiO}_2$ de 1:1, obtendo-se um óxido misto de Ag_2O e TiO_2 , cuja nomenclatura adotada neste trabalho foi $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$.

Baseado em trabalhos anteriores do grupo optou-se pelo uso do TiO_2 (Baker) devido a possibilidade de obtenção de nanotubos de TiO_2 com boa cristalinidade (OLIVEIRA, 2013).

3.1.1.3. Preparação estruturas de TiO_2 modificadas com Ag_3PO_4

No preparo do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ primeiramente obteve-se as estruturas de TiO_2 que foram posteriormente modificadas com $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ para finalmente obter partículas de Ag_3PO_4 . As nanoestruturas de TiO_2 foram obtidas conforme descrito no item 3.1.1.1. A modificação da superfície das estruturas de TiO_2 com fosfato aconteceu por meio da adição de 100 mL de HNO_3 0,1 mol L^{-1} ao sólido obtido, seguido de 1,32 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em balão de reação. Essa mistura permaneceu em refluxo a 80°C por 24 horas. Por fim, o precipitado branco obtido foi lavado com água deionizada, filtrado e seco 70°C por 12 horas, conforme descrito por Kim e colaboradores, (KIM et al., 2012).

No preparo das partículas de Ag_3PO_4 sobre a superfície das estruturas de TiO_2 modificadas com fosfato usou-se o método da precipitação. Primeiramente, dispersou-se o material TiO_2 preparado em alguns mililitros de água deionizada e adicionou-se 50 mL de solução de AgNO_3 0,6 mol L^{-1} . Após 1 hora de agitação, foram adicionados a essa mistura 40 mL de solução Na_3PO_4 0,25 mol L^{-1} (vazão: 1,8 mL min^{-1}). O material final obtido foi lavado com água deionizada por algumas vezes e seco em estufa a 70°C e recebeu a nomenclatura $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. Esta etapa de modificação das estruturas de TiO_2 foi realizada a temperatura ambiente e sob abrigo de luz para evitar possível fotoredução dos íons Ag^+ . A proporção $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ utilizada na síntese foi de 1:2,5.

3.1.2. Fotocatalisadores baseados na prata

3.1.2.1. Ag_2O

As partículas de Ag_2O foram preparadas a temperatura ambiente e ao abrigo de luz pelo método da precipitação a partir de soluções de AgNO_3 e NaOH . Para isso, inicialmente adicionou-se 100 mL de AgNO_3 0,1 mol L^{-1} a 100 mL de NH_4NO_3 0,2 mol L^{-1} , e agitou-se por 30 minutos. Em seguida, foi adicionado solução de NaOH 0,05 mol L^{-1} com vazão de 7,1 mL min^{-1} até a completa precipitação da Ag^+ . O precipitado foi lavado com água deionizada várias vezes e seco em estufa a 60°C por 12 horas, no escuro.

3.1.2.2. Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$

As partículas de Ag_2CO_3 foram preparadas pelo método da precipitação utilizando AgNO_3 e NaHCO_3 como precursores, a temperatura ambiente e no escuro (YU et al., 2014). Nesta síntese, adicionou-se 40 mL de solução de AgNO_3 0,2 mol L^{-1} a 40 mL de solução de NaHCO_3 0,1 mol L^{-1} , sob agitação e vazão de 3,6 mL min^{-1} . O sistema permaneceu ao abrigo da luz e o precipitado amarelo claro resultante foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 40°C por 12 horas, ao abrigo de luz.

O $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ foi preparado via processo de transformação de fase a partir do Ag_2CO_3 preparado anteriormente, por meio do aquecimento em mufla a 220°C por 10 minutos.

3.1.2.3. Ag_3PO_4

O método de precipitação também foi utilizado na síntese do fotocatalisador Ag_3PO_4 . Para isso, foram adicionados 40 mL de solução de AgNO_3 0,2 mol L^{-1} a 40 mL

de NaH_2PO_4 $0,066 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação. A síntese foi realizada ao abrigo de luz e com vazão de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$. O sólido obtido foi lavado com água deionizada e seco a 40°C por 12 horas em estufa. O sistema permaneceu ao abrigo da luz e a temperatura ambiente durante todo o preparo do material (KHAN et al, 2012).

3.1.2.4. Ag_2CrO_4

O fotocatalisador Ag_2CrO_4 foi obtido utilizando-se o método de precipitação de AgNO_3 com K_2CrO_4 com metodologia adaptada de Liu e colaboradores, (LIU et al., 2012). Adicionou-se 10 mL de solução de AgNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mL de solução de K_2CrO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com vazão de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ e sob agitação constante. O precipitado de Ag_2CrO_4 foi lavado com água e seco 60°C por 12 horas. O preparo do material foi realizado a temperatura ambiente e sob proteção da luz.

3.2. Caracterização dos fotocatalisadores

Utilizou-se na caracterização dos materiais espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier IV-FT e espectrofotometria ultravioleta visível. A primeira obtida em espectrômetro infravermelho SHIMADZU IRPrestige-21, fazendo-se uso de pastilhas de KBr com varredura de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Os espectros de UV-Vis por refletância difusa foram obtidos em espectrofotômetro UV-Vis SHIMADZU UV-2550, utilizando o módulo com esfera integradora e amostra diluída em BaSO_4 .

A energia de *band gap* (E_g) foi calculada a partir do tratamento da curva obtida por refletância difusa, por meio da extrapolação a zero, com um ajuste linear ao gráfico da raiz quadrada da função de Kubelka-Munk contra $h\nu$ da radiação eletromagnética. (CHEN et al., 2012).

A estrutura cristalina dos materiais foi estudada por análise de difração de raios X em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex equipado com goniômetro do tipo $\theta:2\theta$ baseado na geometria de Bragg-Brentano, fenda divergente variável e filtro de níquel, utilizando um tubo de cobre estacionário como fonte de raios X ($K\alpha_{1,2}$; $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$; aprox. 8,0 keV) Os difratogramas foram coletados com ângulos de difração variando de 2θ entre 10° a 90° a uma taxa de 2° min^{-1} , para amostras na forma de pó.

O tamanho de cristalito das partículas das amostras preparadas foi estimado utilizando a equação de Scherrer (Equação 13):

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde “d” é o diâmetro médio dos cristais, “K” é a constante que depende da forma dos cristais (esfera = 0,94), “ λ ” é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (0,154 nm), “ β ” é a linha de ampliação da largura na metade da altura da intensidade do pico de difração (em radianos) e “ θ ” o ângulo de Bragg. Para estimar a largura a meia altura dos picos, não foi utilizado padrão de Si como desconto.

A análise textural foi caracterizada por meio de um analisador de área superficial Modelo Autosorb Nova 1200 Series da marca Quantachrome, utilizando sistema de sorção de N_2 e empregando-se o método de Brunauer, Emmett e Teller .

Os materiais também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura – MEV em microscópio eletrônico de varredura da JEOL. As amostras foram preparadas por dispersão e sonicação da amostra em álcool isopropílico, a qual posteriormente foi depositada sobre uma placa de silício e seca a temperatura ambiente.

3.3. Ensaio fotocatalítico

A atividade fotocatalítica foi avaliada por meio do estudo da degradação e mineralização de um composto poluente. Escolheu-se o fenol como composto modelo.

3.3.1. Sistema Fotocatalítico

Para os testes fotocatalíticos foi utilizado um reator cilíndrico com 320 mL de capacidade equipado com banho termostático permitindo refrigeração com água a 18°C para manter a temperatura constante, em 25°C. A radiação eletromagnética artificial foi proporcionada por uma lâmpada de xenônio de 35 W de potência, com emissão máxima em 400 nm para ensaios na região do visível, a qual foi inserida na solução por meio de uma camisa de vidro Pyrex (Figura 2). A atividade fotocatalítica foi avaliada utilizando-se a proporção 1 mg mL⁻¹ do fotocatalisador disperso em solução de fenol, 50 mg L⁻¹, cujo pH foi ajustado para 7,0. Durante todos os experimentos as suspensões foram continuamente agitadas utilizando um agitador magnético, além disso, foram mantidas ao abrigo de luz por 2 horas com a finalidade de atingir o equilíbrio de adsorção entre o fotocatalisador e o poluente. Na maioria dos experimentos utilizou-se um sistema dispersor de O₂ com uma taxa de fluxo de 6 mL min⁻¹. A Figura 2 mostra o esquema de um reator convencional usado nos estudos de degradação neste trabalho.

Figura 2. Esquema de um reator fotoquímico convencional de vidro encamisado, com tampa em Teflon para ajuste da camisa de vidro Pyrex permitindo a imersão da lâmpada de xenônio em solução.

A lâmpada de xenônio utilizada nos estudos fotocatalíticos possui um espectro de emissão, cuja faixa compreende 400 a 700 nm, como apresentado na Figura 3.

Figura 3. Espectro de emissão de lâmpada de xenônio com filtro de vidro Pyrex.

3.3.2. Controle analítico de degradação e mineralização

Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo de exposição à radiação para controle analítico. A quantificação da degradação de fenol foi avaliada via a variação na concentração inicial das soluções de fenol empregando-se cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). As análises foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu, modelo UFLC. A coluna utilizada para a análise foi uma Shim-pack XR-ODS, empregando como fase móvel (A) água deionizada acidificada com ácido acético (1%) e (B) metanol. A temperatura do forno foi mantida a 40°C e o comprimento de onda do detector foram 254 nm. O fluxo foi de 0,2 mL min⁻¹ e o volume de injeção de 10 µL, com tempo de análise de cada amostra de 15 minutos.

Em cada caso, a porcentagem de degradação foi avaliada por meio da redução da concentração de fenol, e foi representada graficamente em termos de C/C_0 contra o tempo, em que C é a concentração de fenol no tempo t e C_0 é a concentração inicial de fenol (em $t = 0$).

O grau de mineralização foi avaliado por meio da avaliação da redução da concentração de carbono orgânico total (COT), obtido em analisador de COT SHIMADZU, modelo TOC-5000A. O método empregado na determinação do COT

baseia-se na oxidação do carbono da matéria orgânica a CO_2 e H_2O , que pode ser determinado instrumentalmente, por um analisador de COT. Neste, o CO_2 formado é quantificado por meio de um detector de infravermelho. De uma forma geral, determina-se o CT (carbono total) e o CI (carbono inorgânico) e pela diferença ($\text{CT} - \text{CI}$) se obtém o teor de carbono orgânico total (COT), geralmente expresso em mg L^{-1} .

Os resultados dos estudos de mineralização foram expressos em termos da razão $[\text{COT}]/[\text{COT}]_0$, em que $[\text{COT}]$ é a concentração de carbono orgânico total em um tempo qualquer e $[\text{COT}]_0$ consiste na concentração de carbono orgânico total da solução inicial de fenol.

3.3.3. Determinação de radicais $\cdot\text{OH}$ pelo método da Cumarina

A taxa de formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) fotogerados no processo fotocatalítico foi detectada pela técnica de fotoluminescência (PL, Photoluminescence do inglês) usando a cumarina como uma molécula sonda. A cumarina (COU) reage facilmente com radical $\cdot\text{OH}$ para produzir um composto fluorescente, a 7-hidroxycumarina (7HC), como apresentado na Equação 14. Este método baseia-se no aparecimento de um sinal de PL em 456 nm, proveniente da 7HC gerada na reação (XIANG; YU; WONG, 2011).

Equação 14:

Neste estudo dispersou-se o fotocatalisador em solução de COU 1 mmol L⁻¹ na proporção 1 mg mL⁻¹. O sistema permaneceu sob agitação ao abrigo de luz por 2 horas, até atingir o equilíbrio de adsorção. Uma lâmpada de xenônio foi utilizada como fonte de luz para os ensaios na região do visível, enquanto que uma lâmpada de vapor de Hg 125 W de potência foi usada nos ensaios no UV (HEWER, 2010). Os estudos foram realizados na presença de gás O₂. Os espectros de PL gerados pela 7HC foram medidos por um espectrofotômetro de fluorescência Hitachi F-4500. O comprimento de onda de excitação foi de 346 nm, a velocidade de varredura foi de 1200 nm min⁻¹, com voltagem de 700 V. A largura da fenda de excitação e de emissão foi ajustado para 2,5 nm. Alíquotas da solução foram retiradas em determinados intervalos de tempo para a determinação da fluorescência em 456 nm.

4. Resultados e Discussão

Para facilitar a análise e discussão dos resultados, este capítulo foi dividido em duas partes. Na primeira, foram apresentados os resultados de caracterização e os estudos de fotodegradação de fenol envolvendo os fotocatalisadores baseados na modificação do TiO_2 com compostos de prata, tais como o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. Enquanto que na segunda parte, apresentou-se o estudo dos fotocatalisadores baseados em compostos de prata, tais como Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 .

Em ambos os tópicos foram discutidos os resultados tanto em relação a caracterização dos materiais fotocatalisadores quanto em relação a avaliação de eficiência fotocatalítica por meio de ensaios de degradação e mineralização do fenol, sob radiação eletromagnética visível.

4.1. Fotocatalisadores baseados na modificação do TiO_2

Nesse item serão apresentados os estudos envolvendo os materiais preparados a partir da modificação do TiO_2 com Ag_2O ($\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$) e com Ag_3PO_4 ($\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$).

4.1.1. Caracterização dos fotocatalisadores

A atividade fotocatalítica de um fotocatalisador pode ser influenciada por diversos fatores, como por exemplo, composição química, tamanho da partícula, estrutura morfológica e fase cristalina, estabilidade química, área superficial e porosidade, entre outros. Dessa forma, se torna bastante importante a caracterização dos materiais destinados ao processo de fotocatalise, uma vez que torna possível correlacionar tais propriedades com a sua atividade. Diante disso, serão apresentados e discutidos resultados obtidos por meio de algumas técnicas de caracterização, como

espectroscopias UV-Vis e infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise da área superficial específica, entre outras.

4.1.1.1. $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$

A espectrofotometria ultravioleta-visível é uma ferramenta útil na obtenção de informações sobre a estrutura eletrônica de um fotocatalisador. Com a finalidade de avaliar o perfil de absorção do material preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e compará-lo ao material de partida TiO_2 , estes foram caracterizados por espectrofotometria de absorção UV-Vis. Os espectros de absorção UV-Vis do TiO_2 (comercial Baker) e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ estão mostrados na Figura 4. Inserido na Figura 4 estão apresentados o perfil de absorção dos fotocatalisadores em termos de $(\alpha h\nu)^2$ função de $h\nu$.

Figura 4. Espectro de absorção na região UV-vis dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (linha cheia) e TiO_2 (linha pontilhada).

É possível notar que para o TiO_2 a medida que aumentou-se o comprimento de onda, a capacidade de absorção de energia diminuiu, até reduzir praticamente a zero a partir de 360 nm. Com base nesses dados, foi estimado a E_g para o material de aproximadamente 3,3 eV (375 nm), que está em conformidade com a literatura cujos valores descritos são de 3,2 e 3,3 eV para o TiO_2 . (PELAEZ et al., 2012). Já o material

preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ apresentou um perfil de absorção de energia bastante distinto do TiO_2 , no qual nota-se uma intensa absorção de energia no intervalo de 200 a 500 nm. Esse comportamento também pode estar associado a cor escura do material modificado preparado. Vale ressaltar que, a partir do perfil do espectro de absorção do material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ foi possível inferir a formação de uma heterojunção, uma vez que não foi possível perceber duas regiões distintas de absorção de energia relativas ao TiO_2 e Ag_2O , mas sim do material misto.

A energia de *band gap* estimada para o fotocatalisador modificado foi de 3,1 eV (402 nm). Em comparação com o TiO_2 puro, a banda de absorção do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ deslocou-se para a região do visível. A absorção de energia acima de 400 nm para o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ pode ser atribuída à presença de partículas de Ag_2O na estrutura do TiO_2 como sensibilizante a radiação eletromagnética visível, uma vez que apresentou uma banda de absorção forte e ampla na região do visível.

Isso sugere que a modificação de TiO_2 com Ag_2O influenciou na capacidade de absorção de fótons de energia. Dessa forma, acredita-se que a presença de Ag_2O na estrutura do TiO_2 pode portanto, ampliar a sua faixa de absorção de fótons e contribuir para aumentar a eficiência fotoexcitação. No entanto, outros fatores como a morfologia das partículas, a área superficial específica, a recombinação h^+/e^- , a presença de receptores de elétrons também são parâmetros importantes para o processo de fotocatalise heterogênea, e devem ser considerados (TONG et al., 2012).

A espectroscopia vibracional pode ser usada para detectar a presença de compostos conhecidos, determinar constituintes de um composto desconhecido, entre outras finalidades. Essa técnica foi utilizada para avaliar a estrutura do material preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$. A Figura 5 mostra os espectros de absorção na região infravermelho para os fotocatalisadores Ti_2O e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$.

Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho dos materiais fotocatalisadores a) $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e b) TiO_2 na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (A) e $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (B).

Nos espectros obtidos observam-se modos vibracionais em aproximadamente 765 e 680 cm^{-1} característicos de estiramentos vibracionais das ligações Ti-O-Ti na rede cristalina do TiO_2 (ZHAO et al., 2008). Também foi possível observar uma banda de absorção em aproximadamente 515 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional da ligação Ti-O (ZHANG et al., 2012). Essas bandas estão presentes em ambos os espectros dos materiais fotocatalisadores, o que confirma a presença do TiO_2 também no material preparado. Além disso, foi possível perceber um leve deslocamento das bandas em 680 e 515 cm^{-1} para menores frequências, o que também reforça o indício de modificação da estrutura do material TiO_2 com Ag_2O .

Segundo Rahman e colaboradores, os modos vibracionais de estiramento da ligação O-Ag dão origem a banda de absorção em aproximadamente 615 cm^{-1} (RAHMAN et al., 2012), no entanto, essa banda não foi observada no material preparado. Isso pode ser atribuído à sobreposição das bandas de absorção de forte intensidade dos modos vibracionais presentes no TiO_2 .

Os modos vibracionais que dão origem a absorções em 3400 e 1640 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento dos grupamentos OH^- e deformação das moléculas da H_2O adsorvidas na superfície do material, respectivamente

(SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994; ZHAO et al., 2008). Essas bandas são mais intensas no espectro do fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$, sugerindo a maior presença desses grupos no material preparado (ZHANG et al., 2013; ZHAO et al., 2008).

Evidenciou-se ainda, que o espectro de absorção infravermelho para o material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ apresentou uma forte banda de absorção centrada em 1380 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento N-O do NO_3^- (LIANG et al., 2011; SANTOS et al., 2005) proveniente do AgNO_3 usado no preparo deste material, uma vez que esta banda característica foi observada apenas para o material modificado. Isso sugere que as lavagens feitas no material após a sua síntese não foram suficientes para eliminar por completo tais grupos.

Não apresentou-se o espectro de absorção infravermelho para o material puro Ag_2O , mesmo que por comparação com o material modificado. Isso pode ser justificado pelo processo de síntese utilizado na obtenção do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$, em que o Ag_2O foi formado no material durante o processo de síntese. Ou seja, uma vez que o sistema reacional envolveu meio altamente alcalino, a obtenção dos fios de TiO_2 pelo processo hidrotérmico também levou a formação das partículas de Ag_2O devido a reação com os íons OH^- presentes.

Outra técnica de caracterização empregada na avaliação da estrutura dos materiais foi a difração de raios X. Esta permite a descrição das estruturas em termos de parâmetros de rede, ângulos e posições relativas de íons e moléculas em uma célula unitária. Pode também ser empregada na investigação da formação de fases e das variações da estrutura dos sólidos (SHRIVER et al., 2006).

A estrutura e pureza de fase do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ foi caracterizado por difração de raios X (DRX) e o difratograma está apresentado na Figura 6.

Figura 6. Difrátogramas de raios -X dos padrões de referência TiO_2 (a), do padrão Ag_2O (b) e do fotocatalisador preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (c).

No perfil de difração do material preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (Figura 6b) nota-se a presença de picos intensos e bem definidos indicando a formação de um material cristalino. Os picos centrados em aproximadamente 2θ : $25,4^\circ$, $37,2^\circ$, $38,2^\circ$, $39,8^\circ$, $48,1^\circ$, $53,9^\circ$, $55,1^\circ$, $62,2^\circ$, $62,7^\circ$, $68,9^\circ$, $70,5^\circ$, $75,2^\circ$ e $76,1^\circ$ podem ser indexados à estrutura cristalina do TiO_2 anatase com sistema cristalino tetragonal e grupo de espacial $I4_1/amd$ (RAWAL; SUNG; LEE, 2012). Nota-se também a ausência de picos que indiquem impureza ou mistura de fases, como por exemplo, de outros polimorfos do TiO_2 rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbico).

Os demais picos centrados em 2θ : $26,8^\circ$, $32,9^\circ$; $38,2^\circ$; $55,2^\circ$; $65,7^\circ$ e 69° são característicos do Ag_2O e podem ser associados à sua estrutura cristalina cúbica. Estes são referentes aos planos de cristalinos (110), (111), (200), (220), (311) e (222) do Ag_2O , respectivamente (LIU et al., 2015; YU et al., 2015). Além disso, o tamanho médio de cristalito do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ foi de aproximadamente 43 nm, estimado a partir do pico centrado em 2θ : $32,9^\circ$ referente ao plano cristalino (111).

Ao se analisar dos dados de difração do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ percebe-se a presença de picos de difração correspondentes tanto ao Ag_2O quanto ao TiO_2 , indicando que as fases

de ambos os óxidos coexistem na estrutura do material preparado. Isso sugere que o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ foi sintetizado com sucesso.

A fim de obter informações mais detalhadas sobre a morfologia do material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e estimar o tamanho das partículas, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados são apresentados nas Figura 7 e Figura 8 a seguir. Adicionalmente, com a finalidade de comparar as estruturas dos materiais com e sem modificação, também avaliou-se por MEV as estruturas do material precursor TiO_2 , obtido conforme descrito no item 3.1.1.1. A imagem de MEV deste material está apresentada na Figura 7, enquanto que as imagens MEV do material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ em ampliações diferentes são exibidas na Figura 8.

Figura 7. Imagem MEV do material TiO_2 com ampliações de 30.000 vezes.

Figura 8. Imagem MEV do material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ em diferentes ampliações a) 20.000, b) 25.000, c) e d) 50.000 vezes.

Analisando as imagens da Figura 7 correspondente ao TiO_2 puro, nota-se a formação de nanoestruturas distribuídas uniformemente e com forma associada a fios. A imagem sugere estruturas que lembram um emaranhado de fios de TiO_2 com alguns micrometros de comprimento e espessura menor que 50 nm. Enquanto que as imagens da Figura 8 para o material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ permitem verificar a formação de agregados de fios com tamanho de alguns micrômetros, como se estes estivessem enovelados. A análise da imagem de maior ampliação (Figura 8B) destaca a presença de pequenas partículas na superfície desses agregados maiores, possivelmente de Ag_2O .

Outro parâmetro bastante importante envolvendo materiais catalíticos consiste na área superficial específica, cujo valor pode variar amplamente dependendo do tamanho, forma e porosidade da partícula da qual o material é composto. Além disso, a eficiência do processo de fotocatalise depende da capacidade do fotocatalisador em adsorver as moléculas do poluente e/ou de água em sua superfície. Dessa forma, a área superficial é um fator importante a ser considerado na atividade fotocatalítica.

Uma das maneiras de estimar o valor da área superficial específica dos materiais consiste no tratamento de dados das isotermas de sorção de N_2 . Assim, na Figura 9 estão apresentadas as isotermas para o material preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ bem como de seu precursor comercial TiO_2 .

Figura 9. Isotermas de sorção de N₂ do material fotocatalisador TiO₂/Ag₂O (●) e TiO₂ (■).

O perfil das isotermas de sorção permite classificá-las, segundo as regras da IUPAC, como sendo do tipo II. Isotermas com este perfil são típicas de materiais não porosos ou com macroporos (LOWELL et al., 2004). A área superficial obtida para o TiO₂/Ag₂O foi de 20 m² g⁻¹, enquanto que para o TiO₂ puro foi de 12 m² g⁻¹. Nota-se dessa forma, que a área do material modificado foi significativamente maior que o seu precursor, sugerindo que a modificação do TiO₂ com Ag₂O é capaz de elevar a área superficial em cerca de 60%.

Diante disso, foi possível verificar que a modificação do TiO₂ com Ag₂O não apenas eleva a capacidade de absorção de fótons de energia em comprimentos de onda que compreendem a região do visível, como também eleva a sua área superficial.

4.1.1.2. TiO₂/Ag₃PO₄

Neste trabalho, também optou-se por avaliar a contribuição do Ag₃PO₄ na modificação de estruturas de TiO₂ em relação a atividade fotocatalítica de remoção de fenol, usando radiação eletromagnética visível. Neste tópico estão apresentados e

discutidos os resultados obtidos na tentativa de caracterizar estruturalmente o material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, preparado por meio do tratamento hidrotérmico do TiO_2 e modificado superficialmente com Ag_3PO_4 .

Inicialmente, avaliou-se a estrutura eletrônica dos sólidos TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ por meio da espectroscopia de absorção UV-Vis, e os espectros de absorção estão mostrados na Figura 10.

Figura 10. Espectros de absorção na região UV-vis dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (linha cheia) e do TiO_2 (linha pontilhada).

Ao se analisar o espectro de absorção UV-Vis obtido para o material TiO_2 nota-se que não houve absorção de energia na região de comprimento de onda superior a 350 nm. Enquanto que o material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ apresentou comportamento distinto em relação a capacidade de absorção de energia, com duas regiões diferentes de absorção. A primeira delas, entre 300- 450 nm, e a segunda em comprimentos de onda superiores a 450 nm. Isso sugere que a presença de Ag_3PO_4 na estrutura do TiO_2 modifica a sua capacidade de absorção de energia, deslocando para a região visível do espectro eletromagnético. Tal efeito também foi verificado ao se analisar os valores de energia de *band gap* E_g obtidos para ambos os sólidos, mostrados na Figura 10. A E_g para o TiO_2 foi estimada em aproximadamente 3,3 eV, que corresponde a 375 nm, e diminuiu para

cerca de 3,1 e 2,3 eV na presença do Ag_3PO_4 , 400 nm e 540 nm, respectivamente. Dessa forma, sugeriu-se que o perfil de absorção do material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ envolve as características de ambos os semicondutores: o TiO_2 e o Ag_3PO_4 , uma vez que estes apresentam E_g teórico de 3,2 eV (PELAEZ et al., 2012) e 2,45 eV, respectivamente (RAWAL; SUNG; LEE, 2012). Além disso, o valor da E_g de 3,1 eV também foi estimada para o material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (Figura 4. Espectro de absorção na região UV-vis dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (linha cheia) e TiO_2 (linha pontilhada). Figura 4), o que sugere a possibilidade de formação de pequena quantidade de Ag_2O no material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

Também se utilizou a espectroscopia na região do infravermelho com a finalidade de investigar a composição do material preparado por meio da modificação das estruturas de TiO_2 obtidas inicialmente por tratamento hidrotérmico. Os espectros infravermelho dos materiais TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ estão apresentados na Figura 11.

Figura 11. Espectros de absorção na região infravermelho dos materiais TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ no intervalo de 4000-400 cm^{-1} (A) e 1800-400 cm^{-1} (B).

No espectro do material TiO_2 observa-se a presença de duas bandas moderadamente intensas em aproximadamente 3400 e 3100 cm^{-1} que provêm de estiramento dos grupos OH^- superficiais e das deformações axiais de ligações N-H, respectivamente. A deformação axial da ligação N-H da origem a uma banda larga e intensa entre 3300 e 3030 cm^{-1} (PAVIA et al., 2010; SILVERSTEIN; WEBSTER;

KIEMLE, 2010), e sua presença pode ser explicada devido ao uso do $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ no preparo do material TiO_2 , antes da sua modificação com Ag_3PO_4 . Notou-se ainda a presença de um pequeno ombro, em aproximadamente 1690 cm^{-1} , proveniente do dobramento da ligação N-H, que pode ser indício da presença dos grupos NH_4^+ no material TiO_2 .

Uma intensa banda de absorção, em aproximadamente 3400 cm^{-1} , característica dos modos de estiramento dos grupos OH^- superficiais pode ser observada nos espectros de absorção no infravermelho de ambos os materiais, TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, o que sugere a presença desses grupos na superfície dos materiais, possivelmente devido ao TiO_2 na estrutura dos sólidos preparados, quanto das moléculas de H_2O adsorvidas na superfície.

Os modos vibracionais que dão origem a absorções na região de 1630 cm^{-1} correspondem à deformação da ligação H-OH das moléculas da H_2O e foram observados no espectro de ambos os materiais.

A banda em aproximadamente 1400 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos vibracionais das ligações do grupo NO_3^- (LIANG et al., 2011) proveniente do tratamento ácido por 24 horas com HNO_3 no preparo de TiO_2 e foi observada em ambos os materiais. Tal evidência sugere que a etapa de lavagem do material final não foi totalmente eficiente na remoção de grupos residuais da síntese.

Outras bandas de absorção características que foram observadas em ambos os materiais preparados encontram-se na região de $1040\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ e $1000\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas aos modos vibracionais de deformação axial das ligações P-OH e P-O-P, respectivamente, nesse caso associadas às ligações dos grupos $-\text{PO}_4$ presentes nesses materiais (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010; THOMAS; GHOSH; GEORGE, 2002). Já as que compreendem a faixa de $600\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento vibracional das ligações Ti-O em Ti-O-Ti (LIANG et al., 2011; ZHANG et

al., 2012). A presença das bandas de absorção características dos modos vibracionais dos grupos $-\text{PO}_4$ nos materiais preparados bem como o deslocamento das bandas nessa região são indícios de que houve a modificação das estruturas de TiO_2 com HNO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ e pode ser usada como base na posterior modificação com Ag_3PO_4 . Além do mais, essa modificação não alterou os padrões de absorção das estruturas de TiO_2 dos materiais.

Outro fator importante em relação ao preparo e modificação de materiais envolve a estrutura cristalina dos mesmos. Dessa forma, a estrutura e fase cristalina do material preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foi avaliada por meio da difração de raios X. Na Figura 12 estão mostrados os perfis de difração de dois padrões de difração: TiO_2 (em A) e Ag_3PO_4 (em C) bem como do material preparado.

Figura 12. Difrátogramas de raios X do a) padrão de referência TiO_2 (JPDF01-071-116621-1272), b) padrão de referência Ag_3PO_4 (JPDF 01-071-1836) e c) material preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

Avaliando-se o perfil de difração do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e comparando-o com os padrões de TiO_2 e Ag_3PO_4 , nota-se claramente a presença de picos de difração bem definidos atribuídos as fases anatase e cúbica desses compostos, respectivamente. Isso sugere que o material preparado possui em sua estrutura cristais de ambos os compostos. No entanto, foi possível perceber analisando o difratograma do material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ que os picos de difração referentes à estrutura do TiO_2 possuem menor

intensidade em relação a intensidade dos picos do Ag_3PO_4 , evidenciado por exemplo, no pico situado em aproximadamente $25,3^\circ$ atribuído ao plano cristalino (101) da anatase. Isso pode sugerir a maior quantidade de Ag_3PO_4 em relação ao TiO_2 na estrutura do material, ou ainda, a maior cristalinidade deste. O tamanho médio dos cristalitos na amostra do material foi calculado por aplicação da fórmula de Scherrer (Equação 12) no plano (210) referente ao Ag_3PO_4 de maior intensidade. O tamanho de cristalito obtido para $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foi de aproximadamente 66 nm.

É oportuno ressaltar ainda que não foram observados picos de difração referentes a planos cristalinos dos demais polimorfos do TiO_2 , como a rutila e brokita. Isso indica que não houve interconversão de fases durante o tratamento hidrotérmico.

A estrutura morfológica dos materiais preparados foi avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 13 estão apresentadas as imagens de MEV obtidas para o material TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

Figura 13. Imagem MEV dos materiais A) TiO_2 com ampliação de 25.000 vezes, e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ em diferentes ampliações B) 35.000, C) 70.000 e D) 150.000 vezes, respectivamente.

Pode ser observado na imagem de TiO_2 (Figura 13A) estruturas com morfologia associadas a fios em arranjos desordenados, com comprimento superior a 100 nm. O que indica que o tratamento hidrotérmico do TiO_2 em meio altamente alcalino levou a formação de nanoestruturas com aspecto de fios agrupados.

Já as imagens do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, apresentadas na Figura 13B e C, revelaram a mudança na estrutura do material após a modificação com Ag_3PO_4 . Nota-se a presença de estruturas com morfologia associada a fios do material TiO_2 , porém com a formação de partículas disformes de Ag_3PO_4 na superfície. O tamanho dessas partículas variaram entre 50 e 100 nm, aproximadamente. Dessa forma, observou-se a formação de estruturas de TiO_2 com a superfície modificada pela formação de nanopartículas de Ag_3PO_4 .

4.1.2. Ensaio Fotocatalítico

Depois de caracterizado ambos os fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foram avaliados em relação a sua capacidade de degradação e mineralização do fenol, pelo uso de radiação eletromagnética visível.

Primeiramente, avaliou-se a capacidade de adsorção catalisador/poluentes dos materiais a fim de verificar a contribuição deste processo na remoção de fenol. Na Figura 14 é mostrada a redução da concentração de fenol em função do tempo de processo de adsorção para os fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

Figura 14. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de adsorção. C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg (■) $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e (●) $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

A análise do perfil dos gráficos revela que houve pequena redução na concentração de fenol para o processo envolvendo ambos os fotocatalisadores, com percentual inferior a 20 % em 120 minutos de contato dos materiais $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ com a solução do poluente. Esses resultados revelam que a contribuição da adsorção na remoção de fenol foi relativamente pequena. Assim, com base no estudo anterior antes de cada ensaio fotocatalítico o sistema envolvendo o catalisador e a solução de fenol permaneceu sob agitação e ao abrigo de luz, por 2 horas, para que se atingisse o equilíbrio de adsorção catalisador/poluente.

A partir de então, os materiais $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foram avaliados em relação a eficiência fotocatalítica na degradação de fenol em função do tempo de processo usando radiação eletromagnética visível. Comparativamente, o TiO_2 (comercial, Baker) também foi analisado e os resultados estão expostos na Figura 15.

Figura 15. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de degradação, sob radiação eletromagnética visível. C_0 : 50 mg L⁻¹, catalisador: 320 mg do fotocatalisador (●)TiO₂/Ag₂O, (▲)TiO₂/Ag₃PO₄, (■) TiO₂ e (*) fotólise (sem catalisador).

Analisando os resultados, foi possível perceber que não houve variação na concentração do fenol na ausência de qualquer fotocatalisador, mesmo em 120 minutos de processo. Isso indica que a fotólise do fenol pode ser ignorada e que a degradação do poluente ocorreu via processo de fotocatalise.

Notou-se ainda, que ao se utilizar o TiO₂ como fotocatalisador na presença de radiação eletromagnética visível durante o mesmo tempo de tratamento, a percentagem de degradação do fenol foi inferior a 10%. Esse resultado pode ser devido a contribuição da adsorção do poluente a superfície do TiO₂. Isso sugere que o TiO₂ não é capaz de degradar o poluente sob radiação eletromagnética visível e reforça o que tem sido reportado sobre a baixa capacidade do TiO₂ em absorver fótons na região do visível, uma vez que possui E_g de 3,2 eV. No entanto, tanto o TiO₂/Ag₂O quanto o TiO₂/Ag₃PO₄ apresentaram um comportamento distinto de seu precursor TiO₂, evidenciado pelo aumento na variação da concentração de fenol em função do tempo de

processo. O poluente foi degradado cerca de 60% em 120 minutos de exposição à radiação visível para ambos os fotocatalisadores. Isso sugere que a modificação do TiO_2 com Ag_2O e Ag_3PO_4 aumenta a sua eficiência fotocatalítica de degradação do fenol no uso de radiação visível.

No processo de fotocatalise, a decomposição do composto poluente é bastante desejável, pois pode contribuir na eliminação da sua toxicidade e persistência, porém, o objetivo principal é mineralização dos poluentes, ou seja, a capacidade de oxidar os compostos orgânicos poluentes a CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos. Para isso, geralmente utiliza-se a determinação de COT da solução no controle da mineralização, uma vez que o teor de carbono é um indicador da presença de matéria orgânica em um sistema. Dessa forma, o estudo da remoção de COT durante o processo de fotocatalise do fenol é interessante, pois a partir desses dados é possível avaliar o grau de mineralização. Para isso, monitorou-se a concentração de carbono orgânico total do fenol em função do tempo de processo fotocatalítico e os resultados são apresentados em termos da razão $[\text{COT}]/[\text{COT}]_0$ na Figura 16.

Figura 16. Variação da concentração de COT em função do tempo, no estudo de mineralização. C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg do fotocatalisador fotocatalisador ($\bullet$) $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$, ($\blacktriangle$) $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e ($\blacksquare$) TiO_2 .

Conforme já observado nos resultados de degradação do fenol utilizando TiO_2 sob radiação eletromagnética visível, a remoção de COT neste caso também foi pouco significativa, ou praticamente nula durante 120 minutos de processo, o que sugere que o TiO_2 não é capaz de mineralizar o poluente estudado sob irradiação de fótons na região do visível. No entanto, sob as mesmas condições, ao analisar-se a capacidade de redução de COT do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ percebeu-se que cerca de 40 % do poluente foi mineralizado em 2 horas de processo. Notou-se ainda uma remoção progressiva de COT ao longo dos 120 minutos de processo de fotocatalise envolvendo o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, com cerca de 50% de eficiência. Tais dados experimentais reforçam ainda mais o potencial catalítico apresentado pelos materiais $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ sob radiação eletromagnética visível e reafirmam que a modificação da estrutura do TiO_2 altera suas propriedades fotocatalíticas elevando o grau mineralização do fenol.

Diante dos resultados obtidos em relação a atividade fotocatalítica dos materiais modificados, é importante ressaltar que independente da sua composição, ambos apresentaram praticamente o mesmo potencial de fotodegradação de fenol no período de tempo avaliado neste trabalho. Ou seja, tanto o material obtido a partir da modificação do TiO_2 com Ag_2O quanto com Ag_3PO_4 se mostraram bastante eficientes na remoção do fenol sob radiação eletromagnética visível. Isso também foi observado nos estudos de remoção de COT, em que o material o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ mostrou uma capacidade de mineralização do fenol relativamente superior ao $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$, no entanto a diferença não chegou a 10%.

Zhao e colaboradores avaliaram a capacidade fotocatalítica de degradação do fenol (20 mg L^{-1}) sob luz visível utilizando o material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, obtido pela precipitação de CH_3COOAg e Na_2HPO_4 sob a superfície de partículas de TiO_2 (P25). Os autores obtiveram, utilizando o material $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ na proporção TiO_2/Ag (1:12),

cerca de 70% de redução da concentração de fenol, durante 90 minutos de processo (ZHAO et al., 2014). Tais resultados reforçam o potencial do material avaliado neste trabalho, uma vez que utilizando uma proporção $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (1:2,5) cerca de seis vezes menor para degradar uma solução de fenol com concentração duas vezes maior, obteve-se resultado proporcional, com cerca de 50% de degradação no mesmo tempo de processo avaliado.

Os resultados de degradação e mineralização do fenol utilizando o fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ também sugerem que a modificação com o Ag_2O é uma forma eficaz de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 na região do visível, uma vez que a presença das partículas de Ag_2O na estrutura do TiO_2 proporcionaram uma capacidade fotocatalítica superior em comparação com o fotocatalisador TiO_2 puro. Essa evidência reforça os resultados obtidos pela espectroscopia por refletância difusa, discutidos anteriormente, em que foi constatado que o Ag_2O eleva a capacidade do TiO_2 em absorver fótons na região do visível, e portanto pode contribuir no seu desempenho fotocatalítico. Além disso, a captura dos elétrons fotogerados tem sido considerada como um mecanismo efetivo para reduzir a recombinação de carga em fotocatalisadores semicondutores (AHMED et al., 2011). Alguns estudos sugerem que a presença de partículas de metais de transição, ou de seus óxidos, na superfície de uma matriz semicondutora podem agir como “armadilha” na captura de elétrons no fotocatalisador e consequentemente, podem melhorar a sua atividade fotocatalítica (ZHOU et al., 2010). Tem se reportado também que a formação de uma junção entre $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ contribui para uma separação de cargas, em que os elétrons fotogerados são transferidos do Ag_2O para a banda de condução do TiO_2 , e as lacunas podem se mover do TiO_2 para a banda de valência do Ag_2O . Isso pode promover a transferência eletrônica e suprimir a

recombinação das cargas fotogeradas no semicondutor (HE et al., 2016; LIU et al., 2015; REN et al., 2015a; ZHOU et al., 2010).

Considerando os resultados apresentados anteriormente e os trabalhos da literatura já citados pode-se inferir que, neste estudo as partículas de Ag_2O podem atuar no aumento a capacidade de absorção de fótons na região do visível, mas também na captura dos elétrons fotogerados no processo de fotocatalise.

No entanto, a estabilidade do catalisador é um fator muito importante para as suas aplicações práticas. Como ambos os materiais contem íons Ag^+ em sua composição e são expostos a radiação visível durante o processo catalítico, tais materiais apresentam uma limitação que envolve a possibilidade de fotocorrosão. Dessa forma, devido a instabilidade química na presença de radiação eletromagnética se torna importante avaliar também a estrutura cristalina e morfológica desses materiais após seu uso no processo de fotodegradação do fenol. Assim, utilizou-se a difração de raios X e a microscopia eletrônica de varredura na avaliação da estrutura cristalina e morfológica dos materiais, respectivamente. Os resultados estão apresentados na Figura 17A e B, em que o “R” na nomenclatura indica reuso.

Figura 17. Difratomogramas de raios X dos materiais (A) $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$, a) antes e b) após uso em estudo fotocatalítico e c) do padrão de difração da Ag (JPDF 4-783) e (B) a) padrão Ag (JPDF 783), do fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ b) após uso em estudo fotocatalítico e c) antes do uso em estudo fotocatalítico.

Como mencionado anteriormente, o difratograma de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ antes do uso em degradação fotocatalítica (Figura 17A) é composto por picos bem definidos característicos de cristais de TiO_2 e Ag_2O . Após o uso do material no processo de fotocatalise alguns desses picos se tornaram alargados e com intensidade relativa reduzida, como evidenciado na Figura 17Ab. Além disso, picos característicos correspondentes aos planos cristalinos das partículas de Ag_2O praticamente desapareceram, como por exemplo, o pico bastante intenso em $2\theta = 32^\circ$ atribuído ao plano (111) do Ag_2O . Consequentemente, observou-se o aparecimento de novos picos

de difração em 2θ : 38° , 44° , 64° , 77° e 81° , correspondentes à estrutura cúbica da Ag metálica (LIU et al., 2015).

Avaliando-se também o padrão de difração do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ após a exposição a radiação eletromagnética apresentado na Figura 17B, nota-se a presença de um pequeno pico centrado em $2\theta = 25^\circ$ proveniente dos planos de difração (101) dos cristais do TiO_2 anatase. Além disso, novos picos foram observados em $2\theta = 38^\circ$, 44° , 64° , 77° e 81° correspondentes a Ag metálica. Consequentemente, os picos de difração atribuídos ao Ag_3PO_4 , bem como os demais picos do TiO_2 anatase tiveram sua intensidade relativa reduzida, em relação ao material antes do estudo fotocatalítico. O que sugere a perda de cristalinidade do material com a exposição deste fotocatalisador a radiação eletromagnética visível, e a fotorredução da Ag^+ a Ag^0 na estrutura do material. Tal efeito reforça a limitação deste material em relação à estabilidade química.

As imagens MEV obtidas para o material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ depois de submetido a radiação durante o processo fotocatalítico estão apresentadas nas Figura 18A e B.

Figura 18. Imagem MEV do material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ após uso em processo de degradação fotocatalítica, em diferentes ampliações a) 50.000 e b) 250.000 vezes.

Como evidenciado nas imagens, a estrutura morfológica do material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ após exposição à radiação eletromagnética visível foi modificada. Notou-se o aparecimento de estruturas que se assemelham a fios, em cuja superfície foi observada a formação de nanopartículas esféricas com tamanho inferior a 10 nm. Tais partículas

esféricas estão associadas à formação de Ag^0 na superfície do fotocatalisador, corroborando com os resultados evidenciados na difração de raios X.

Isso acontece porque, uma vez exposto à radiação, o Ag_2O pode se decompor em Ag e AgO . No entanto, este último é mais instável a temperatura ambiente se comparado ao Ag_2O sofrendo assim, fotorredução para formar Ag metálico e O_2 , segundo as equações 15 e 16: (SARKAR et al., 2013b).

De maneira semelhante, o material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ também teve sua morfologia avaliada após exposto a radiação visível do processo de fotodegradação. As imagens do material após uso estão apresentadas na Figura 19, em diferentes ampliações.

Figura 19. Imagem MEV do materiais $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ após seu uso em estudo fotocatalítico de degradação sob radiação eletromagnética visível, em duas diferentes ampliações A) 100.000 e B) 200.000 vezes, respectivamente.

Foi possível perceber por meio das imagens MEV para o material $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, que após subtido à radiação eletromagnética visível em consequência do processo fotocatalítico, a estrutura morfológica deste material foi alterada. Nota-se a formação de pequenas partículas com tamanho inferior a 10 nm na superfície das estruturas dos fios de TiO_2 . Além disso, houve a formação agregados de partículas alongadas com maior

brilho, característicos das partículas de Ag metálica. Isso indica que, como também evidenciado pela difração de raios X, parte das partículas de Ag_3PO_4 presentes na estrutura do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ também se transformam em Ag^0 devido a redução dos íons Ag^+ da estrutura do material, causada pela ação da luz, como também da possível interação com os e^- fotogerados na BC do fotocatalisador durante o processo.

4.1.2.1. Influência do oxigênio na atividade fotocatalítica do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$

Um fator importante a ser considerado no processo de fotocatalise é a presença de O_2 no meio reacional, uma vez que este pode contribuir para a separação de cargas fotogeradas no semicondutor. Ao transferir elétrons para O_2 formam-se radicais de oxigênio, como o $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OOH}$ e $\cdot\text{OH}$. Dessa forma, isso pode evitar a recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados e assim, contribuir para elevar a eficiência do processo de fotodegradação (SUNG-SUH et al., 2004). Diante disso, realizou-se estudos de degradação fotocatalítica sob radiação eletromagnética visível utilizando o catalisador $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$, tanto na presença quanto na ausência de O_2 . No entanto, deve-se levar em consideração que a ausência de O_2 significa aqui o não fornecimento de O_2 em sua forma gasosa, e portanto, desconsiderar o O_2 dissolvido em solução aquosa inicial do poluente. Os resultados deste estudo estão apresentados na Figura 20, expressos em relação a variação da concentração de fenol em função do tempo de processo fotocatalítico.

Figura 20. Variação da concentração de fenol em função de tempo, no estudo de degradação do fotocatalisador TiO₂/Ag₂O, na presença (●) e ausência (■) de O₂. C₀: 50 mg L⁻¹, catalisador: 320 mg.

Ao se analisar a variação na concentração de fenol obtida em estudo de degradação na presença de O₂ observou-se uma redução de aproximadamente 50% na concentração do poluente durante 240 minutos de processo. Enquanto que o estudo realizado na ausência de O₂ revelou uma diminuição na percentagem de degradação do fenol, em que se observou cerca de 30% de redução na concentração de fenol para um mesmo tempo de processo. Portanto, fica evidente que o O₂ influencia significativamente a atividade fotocatalítica do TiO₂/Ag₂O, uma vez que foi possível observar um aumento na degradação do fenol em função do tempo com o fornecimento de O₂ no sistema.

Como citado anteriormente, esse resultado pode estar relacionado com a formação de espécies ativas durante o processo de fotocatalise, como o radical superóxido $\cdot\text{O}_2^-$, os quais podem contribuir para a mineralização dos contaminantes orgânicos. Isso acontece porque os elétrons fotogerados podem reagir com o O₂ e formar o radical $\cdot\text{O}_2^-$. Assim, o aumento na eficiência da degradação fotocatalítica do

fenol com a adição de O_2 pode estar relacionada tanto com a formação de tais espécies por meio da captura dos elétrons fotoexcitados, quanto ao atuarem no impedimento ou redução da recombinação com a lacuna.

4.1.2.2. Monitoramento da formação de radicais $HO\cdot$ no processo fotocatalítico de degradação

Além dos radicais de oxigênio $\cdot O_2^-$, $HOO\cdot$, algumas outras espécies como o $\cdot OH$, e a h^+ têm sido relacionadas com as reações de oxidação fotocatalítica, dentre os quais o $\cdot OH$ é considerado a principal espécie reativa (XIANG; YU; WONG, 2011). Diante disso, com a finalidade de investigar a formação de radicais $\cdot OH$ durante o processo fotocatalítico foram realizados alguns experimentos com espécies sequestrantes desse radical. Neste estudo, a cumarina (COU) foi usada como uma molécula sonda na captura de radicais $\cdot OH$. Ao reagir com os radicais $\cdot OH$ produzidos no processo de fotocatalise, a cumarina produz a 7-hidroxycumarina, que possui uma intensa fluorescência em 456 nm.

Antes disso, no entanto, realizou-se o estudo fotólise da COU pela ação da radiação eletromagnética visível. O resultado está exibido na Figura 21, em termos da variação da absorbância da cumarina em 346 nm, em função do tempo de processo.

Figura 21. Intensidade de absorção UV-Vis da cumarina em função do tempo de processo de fotólise. C₀: 10 mM, lâmpada de Xe.

Notou-se uma redução na absorbância da COU em cerca de 20% em 60 minutos de processo, indicando que ela pode sofrer uma leve degradação devido a fotólise com o aumento do tempo de exposição à radiação visível. Porém, ainda assim, pode ser utilizada como molécula sonda na determinação de radicais $\cdot\text{OH}$ nesse intervalo de tempo.

Avaliou-se então, o processo de produção de radicais nas reações catalíticas utilizando o material fotocatalisador preparado $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ com uso de radiação eletromagnética visível. Comparativamente, o processo envolvendo o TiO_2 e radiação UV também foi avaliado. Usou-se o TiO_2 com a finalidade de comparar a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ durante o processo fotocatalítico, devido ao maior número de trabalhos descritos em literatura envolvendo este fotocatalisador no estudo do monitoramento de radicais $\cdot\text{OH}$ (CZILI; HORVÁTH, 2008; KIM; CHOI, 2011; XIANG; YU; WONG, 2011).

Na Figura 22 estão apresentados os espectros PL obtidos a partir solução COU 1 mmol L⁻¹ na presença de P25 em função do tempo de processo utilizando radiação

eletromagnética na região UV em (A), enquanto que em (B) é apresentado os espectros PL obtidos utilizando o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ sob radiação eletromagnética visível.

Figura 22. Espectro PL obtido durante a irradiação de luz UV de TiO_2 (A) e luz visível de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (B) disperso em uma solução aquosa de COU, na presença de O_2 . [COU]: 1 mmol L^{-1} [catalisador]: 1 mg L^{-1} .

Pode ser visto um aumento da intensidade PL em aproximadamente 456 nm com o aumento do tempo de irradiação do TiO_2 com radiação eletromagnética na região do UV. Isto sugere que o produto fluorescente 7HC foi formado durante fotocatalise, utilizando TiO_2 sob irradiação UV, devido à reação específica entre os radicais $\cdot\text{OH}$ e as moléculas de COU. Comparativamente, como também evidenciado na Figura 22B, não foi observado nenhum aumento no sinal de fluorescência em 456 nm quando os fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foram iluminados com radiação eletromagnética na região do visível. Tal resultado reforça que não houve formação da 7HC durante o processo envolvendo os materiais $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

Isso fica evidente na Figura 23 a seguir, em que é apresentada a relação da intensidade de fluorescência do composto em 456 nm em função do tempo de processo, envolvendo os fotocatalisadores TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.

Figura 23. Intensidade de fluorescência em 456 nm em função do tempo de iluminação de luz utilizando os fotocatalisadores TiO₂ (radiação UV), TiO₂/Ag₂O e TiO₂/Ag₃PO₄(radiação visível). [COU]: 1 mM, [catalisador]: 1 mg L⁻¹.

Como mencionado anteriormente, no caso do TiO₂ houve um aumento progressivo na intensidade do sinal de fluorescência durante 30 minutos de processo, indicando a formação da 7HC e, conseqüentemente a formação de radicais ·OH. Este resultado sugere que no sistema envolvendo TiO₂/UV a degradação de poluentes pode ocorrer devido a atuação do radical hidroxila.

Ao analisar os resultados para o estudo com os fotocatalisadores modificados Ag₂O/TiO₂ e TiO₂/Ag₃PO₄ quando irradiados com fótons na região do visível, foi possível perceber que não houve variação no sinal de fluorescência em 456 nm. Durante os 30 minutos de processo, a intensidade do sinal de fluorescência se manteve constante e baixo. Isso sugere que nesse processo, para ambos os fotocatalisadores, não houve a formação do produto fluorescente 7HC ao longo do tempo de irradiação, o que sugere ainda que o radical ·OH pode não ter sido formado durante este processo.

Estes resultados sugerem que o mecanismo de oxidação do fenol acontece de maneira diferente do mecanismo quando utilizado o TiO₂ e radiação eletromagnética na região do UV. Ou seja, não há a formação da 7HC nesse processo, e assim o mecanismo

de degradação fotocatalítica envolvido não atua, preferencialmente pela geração de radicais $\cdot\text{OH}$. A degradação de fenol neste processo deve envolver a formação de outras espécies radicalares, ou mesmo acontecer pela oxidação direta do poluente pela lacuna h^+ fotogerada. Quando os fotocatalisadores são irradiados, os fótons são absorvidos para gerar pares elétron-lacuna, que podem induzir a formação de radicais hidroxila, ou ainda oxidar diretamente o fenol e degradá-lo.

Du e colaboradores, (DU et al., 2015).avaliaram a fotodegradação de um corante pelo uso de radiação eletromagnética visível o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ suportado em argila mineral. Como resultado, obtiveram uma degradação de 98% do corante em 40 minutos de tratamento. Os autores observaram ainda, por meio da metodologia que emprega o ácido tereftálico como molécula sonda na determinação de radicais $\cdot\text{OH}$, que a decomposição do corante não ocorre preferencialmente pela ação desse radical. E ao utilizar espécies sequestrantes de radicais, verificaram que a lacuna h^+ e o íon superóxido $\cdot\text{O}_2^-$ são as principais espécies responsáveis pela degradação do composto.

4.2. Fotocatalisadores baseados na Prata.

Como citado anteriormente, é crescente o interesse na exploração e criação de novos materiais capazes de atuar de forma efetiva como fotocatalisadores usando energia solar, e diante disso, uma série de compostos baseados em sais e óxidos de prata vem sendo estudados como alternativa. Neste tópico estão apresentados os resultados obtidos no estudo de alguns materiais baseados na prata, como, Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 .

4.2.1. Caracterização dos fotocatalisadores

Primeiramente, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização desses materiais por meio das espectroscopias UV-Vis e infravermelho,

da difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Serão mostrados também os resultados em relação ao estudo da eficiência dos materiais fotocatalisadores no processo de fotocatalise heterogênea.

4.2.1.1. Ag_2O

O perfil do espectro de absorção UV-Vis do Ag_2O está apresentado na Figura 24 abaixo, em termos de refletância em função do comprimento de onda. No *inset* da Figura 24 é mostrado o espectro de absorção em função de $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$, pelo qual é possível estimar a energia de *band gap* do semiconductor.

Figura 24. Espectro UV-Vis do Ag_2O preparado.

Nota-se claramente que o Ag_2O tem elevada capacidade de absorção de energia tanto na região UV quanto visível do espectro, uma vez que revelou taxa de refletância em cerca de 30%. Tal absorção é ligeiramente maior na região UV, porém fica evidente que mesmo acima de 400 nm o material ainda apresenta significativa absorção de fótons.

O espectro de refletância difusa dos cristais Ag_2O também foi registrado e convertido em um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para a determinação da sua energia de *band gap*, E_g . Para o Ag_2O preparado foi determinado um valor E_g de aproximadamente 2,4 eV. Reporta-se que o Ag_2O apresenta uma E_g entre 1,2-2,4 eV de acordo com a estrutura morfológica das partículas (LYU; WANG; HUANG, 2010; WANG et al., 2012a, 2011). Assim, a elevada capacidade de absorção de energia do Ag_2O preparado sugere que suas partículas sejam promissoras para o processo de fotocatalise, utilizando-se radiação eletromagnética visível.

Na

Figura 25 está apresentado o espectro de absorção na região do infravermelho do material Ag_2O preparado por meio da precipitação com NaOH.

Figura 25. Espectro de absorção na região do infravermelho do Ag_2O preparado.

Ao se analisar o espectro de absorção no infravermelho do Ag_2O notou-se a presença de uma banda de absorção larga e intensa na região entre 3500 e 3100 cm^{-1} . Tal banda pode compreender as vibrações de ligações tanto de grupos OH^- superficiais, quanto de deformações axiais de ligações N-H de grupos NH_4^+ (PAVIA et al., 2010; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994). A presença da banda associada às

ligações N-H esta relacionada ao uso do NH_4NO_3 durante a síntese do Ag_2O , na formação do $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ antes da reação com o NaOH . Consequentemente, a banda de absorção observada em aproximadamente 1400 cm^{-1} também pode ser atribuída ao uso do NH_4NO_3 bem como do AgNO_3 , uma vez que é proveniente dos modos vibracionais do NO_3^- (SANTOS et al., 2005). Isso também sugere que a forte intensidade desta banda está relacionada à grande quantidade de grupos NO_3^- provenientes da síntese do material, e que consequentemente não foram removidos na etapa de lavagem do material final. Adicionalmente, os modos estiramento da ligação O-Ag-Ag dão origem a uma banda vibracional em aproximadamente 615 cm^{-1} (RAHMAN et al., 2012) que também foi observada no espectro da

Figura 25.

Isso sugere a formação do Ag_2O a partir do método de síntese utilizado. Por fim, como mencionado anteriormente, a presença da banda de absorção na região de 1640 cm^{-1} é atribuídas à deformação da ligação H-OH das moléculas da H_2O adsorvidas no material (ZHAO et al., 2008).

A caracterização estrutural foi realizada por meio da difração de raios X, que permite identificar as fases cristalográficas e/ou amorfas das partículas de Ag_2O formadas. Os padrões de difração dos cristais de Ag_2O , antes e após uso no processo de fotodegradação, estão apresentados na Figura 26.

Figura 26. Difratoograma de raios X a) do Ag_2O padrão de referência (JPDF01-076-1393 43-997 e b) Ag_2O preparado.

Os picos de reflexão observados para Ag_2O (Figura 26b) correspondem aos reportados em JPDF01-076-1393-43-997 para a estrutura cúbica do Ag_2O e grupo espacial $\text{Pn}3\text{m}$. Os picos em aproximadamente 2θ : 33° , 38° , 55° , 66° e 69° são correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) dos cristais de Ag_2O , respectivamente (LYU; WANG; HUANG, 2010; RAHMAN et al., 2012). Nota-se que o pico referente ao plano (111) teve maior intensidade em relação aos demais. Foi observado ainda que a razão entre as intensidades dos picos de difração (111) e (200) é relativamente grande, o que sugere uma orientação preferencial dos cristais de Ag_2O nos planos (111). Segundo Lyu e colaboradores, em cristais de Ag_2O octaédricos os planos de difração mostram essencialmente a presença de picos intensos referentes ao plano (111), confirmando que estes são delimitados pelas faces $\{111\}$ (LYU; WANG; HUANG, 2010).

Além disso, alguns outros picos de menor intensidade e não atribuídos à fase cúbica do Ag_2O também foram observados. Isso pode sugerir a presença de impurezas no material preparado, ou ainda estar associados a vestígios dos reagentes utilizados na síntese do material que não foram eliminados pela lavagem no final da síntese, como já foi observado nos espectros de absorção no infravermelho.

Diante disso, a estrutura morfológica das partículas de Ag_2O preparadas foi analisada por MEV, e as imagens obtidas estão mostradas na Figura 27(A-C).

Figura 27. Imagem MEV do material Ag_2O em diferentes ampliações A) 1.000, B) 4.000 e C) 10.000 vezes.

As partículas de Ag_2O sintetizadas por meio da precipitação com NaOH na presença de íons NH_4^+ possuem morfologia associada a octaedros distribuídos de forma uniforme, com tamanho aproximado de $2,5 \mu\text{m}$. Tal resultado corrobora com os dados obtidos no DRX, em que a maior intensidade do pico em $2\theta = 33^\circ$ em relação aos demais foi associada aos cristais de octaedros. Nota-se ainda, na imagem de maior ampliação, a presença de pequenas partículas com dimensões de alguns nanômetros na superfície das partículas de Ag_2O .

Como descrito no item 3.1.2.1, o preparo deste material envolveu a reação do AgNO_3 com NaOH na presença de NH_4NO_3 . As equações 15-17 ilustram as etapas do processo de síntese das partículas de Ag_2O .

A reação direta de AgNO_3 e NaOH pode ocorrer rapidamente, e portanto dificultar o controle da estrutura das partículas de Ag_2O formadas. A amônia pode facilmente complexar com íons Ag^+ para formar o íon complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (Equação 14), o qual pode liberar íons Ag^+ lentamente na presença de íons OH^- , conforme a Equação 15. O AgOH formado se decompõe rapidamente dando origem a núcleos Ag_2O (Equação 16). Assim, a formação do complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, seguido pela sua conversão no AgOH e, então Ag_2O , permite o crescimento de cristais de Ag_2O com controle morfológico (LYU; WANG; HUANG, 2010; WANG et al., 2012a).

As partículas de Ag_2O preparadas também foram caracterizadas em relação à área superficial, a partir dos dados obtidos pelas isotermas de sorção de N_2 . Como resultado, tal material apresentou uma área superficial de cerca de $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

4.2.1.2. Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$

As propriedades ópticas dos cristais de Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ preparados foram examinadas por meio da espectroscopia UV-Vis e os resultados estão apresentados na Figura 28.

Figura 28. Espectros UV-Vis do Ag_2CO_3 (linha cheia) e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (linha pontilhada).

Os materiais apresentaram um perfil de absorção de energia similar. Para ambos os sólidos foi observado uma intensa absorção de energia na região UV do espectro, bem como em comprimentos de onda acima de 400 nm. Notou-se, porém que o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ apresentou maior capacidade de absorção de energia na região do visível se comparado ao Ag_2CO_3 puro. Essa diferença pode ser resultante das características ópticas do Ag_2O presente na estrutura de Ag_2CO_3 , que sugere que a presença do Ag_2O pode elevar a capacidade do material em absorver energia na região do visível.

Consequentemente, o valor da E_g estimada para os materiais preparados também foi próxima, sendo de 2,6 eV para Ag_2CO_3 e 2,5 eV para o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$, o que corresponde a 476 nm e 495 nm, respectivamente. Dessa forma, pode-se inferir que ambos os materiais podem ser excitados pela radiação visível, e, portanto, capazes de absorver fótons nessa região do espectro, o que sugere a possibilidade de atuarem como fotocatalisadores no processo de fotocatalise heterogênea.

A Figura 29 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos fotocatalisadores Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$.

Figura 29. Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais a) Ag_2CO_3 e b) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$.

Analisando os espectros de ambos os materiais foi observado a presença de uma banda alargada centrada na região entre 3400 e 2900 cm^{-1} característica dos estiramentos vibracionais dos grupos O-H das moléculas de H_2O adsorvidas. A banda proveniente da flexão das ligações das moléculas de H_2O adsorvida foi observada em aproximadamente 1640 cm^{-1} , em ambos os materiais Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$.

As bandas de absorção em aproximadamente 1445 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento antissimétrico de CO e modos vibracionais dos grupos CO_3^{2-} presentes nos materiais (PAVIA et al., 2010). No entanto, a primeira banda não foi observada no espectro do material Ag_2CO_3 , que pode ter sido sobreposta pela segunda banda. Nesta região também são observadas bandas de absorção provenientes dos modos vibracionais do NO_3^- que surgem em aproximadamente 1400 cm^{-1} . Dessa forma, as bandas de absorção características dos modos vibracionais dos grupos CO_3 e NO_3 podem sobrepor-se, e assim dificultar a distinção de cada um dos sinais.

O estiramento simétrico da ligação C-O do grupo $-\text{CO}_3$, que dá origem a banda em aproximadamente 1054 cm^{-1} , também foi observado em ambos os materiais. Porém, a intensidade deste sinal foi maior em $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$. O sinal da banda em 880 cm^{-1}

proveniente de deformação angular fora do plano da ligação CO_3 , também foi observado tanto em Ag_2CO_3 quanto em $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$, porém com maior intensidade neste último. A banda em 702 cm^{-1} foi atribuída a deformação angular no plano da ligação OCO , e um pequeno ombro em aproximadamente 805 cm^{-1} foram observadas apenas no espectro do material $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$. Bandas de absorção características dos grupos $-\text{CO}_3$ podem ser observadas em 705 cm^{-1} , 883 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} e 1438 cm^{-1} , e são atribuídas a deformação angular OCO , deformação angular de $-\text{CO}_3$ fora do plano, e estiramento antissimétrico CO , respectivamente (BESSLER; RODRIGUES, 2008; LI et al., 2015b).

Por fim, notou-se um pequeno sinal aproximadamente 615 cm^{-1} que pode ser atribuído aos modos estiramento da ligação O-Ag-Ag (RAHMAN et al., 2012).

A caracterização estrutural e cristalina dos compostos foi avaliada por meio da difração de raios X. Na Figura 30 são mostrados os padrões obtidos de Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$, em comparação com Ag_2O e Ag_2CO_3 padrão de referência.

Figura 30. Difratomogramas de raios X a) do Ag_2CO_3 padrão de referência (JPDF01-073-4385), dos materiais preparados b) Ag_2CO_3 e c) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ e do d) Ag_2O padrão de referência JPDF 01-076-1393-43-997.

Analisando a Figura 30 observou-se que tanto o material Ag_2CO_3 quanto o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ apresentaram picos intensos em 2θ : $18,5^\circ$; $20,5^\circ$; $32,7^\circ$; $33,7^\circ$; 37° ; 39° ;

42° e 44°. Estes picos correspondem aos planos (020), (110), (-101), (-130), (200), (031), (220) e (131), respectivamente, e podem indexados aos padrões de difração do Ag_2CO_3 , com estrutura monoclinica e grupo espacial mP12 , referenciados em JPDF01-073-4385 (LI et al., 2015b; TIAN et al., 2015; YU et al., 2014). Observou-se também que ambos os materiais exibiram picos intensos e estreitos, o que sugere a formação de materiais bastante cristalinos. A similaridade dos padrões de difração observados nesses materiais sugere também que o Ag_2CO_3 esta presente em ambas as estruturas formadas. Além disso, a proporção entre as intensidades relativas dos picos dos principais planos se mantiveram constantes, sugerindo que não houve modificação na estrutura cristalina do material, mesmo após o tratamento térmico.

O pico principal em aproximadamente $2\theta = 33^\circ$, observado em ambos os materiais, corresponde ao plano (130) e teve maior intensidade relativa. Baseado nesse pico e por meio da equação de Scherrer foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos das amostras, em aproximadamente 84 nm e de 92 nm para Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$, respectivamente.

A Figura 30d apresenta o padrão de difração do Ag_2O , cujos picos em aproximadamente $2\theta = 27^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 55^\circ, 65^\circ$ e 68° são atribuídos aos planos (110), (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, dos cristais de Ag_2O com estrutura cúbica. Por comparação com o padrão obtido para o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$, nenhum pico característico da fase cúbica do Ag_2O foi detectado. Isto, possivelmente, pode ter acontecido devido à pequena quantidade de Ag_2O formado na estrutura deste material.

A caracterização morfológica dos sólidos Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ foi feita por meio da microscopia eletrônica de varredura, MEV. As imagens obtidas destes materiais estão apresentadas nas Figura 31, em diferentes ampliações.

Figura 31. Imagens MEV do Ag_2CO_3 em diferentes ampliações A) 1.000, B) 4.000 e C) 10.000 vezes e do $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ em diferentes ampliações D) 4.000, E) 10.000, F) 50.000 e G) 100.000 vezes.

Analisando as imagens da Figura 31A-C para o material preparado Ag_2CO_3 foi possível observar partículas exibindo estruturas com morfologia e tamanho variados. Notou-se a presença de partículas maiores com diâmetro de cerca de 1 μm e comprimento de até 5 μm e morfologia associada a hastes, bem como partículas menores e disformes.

As imagens da Figura 31D-G exibem as partículas do $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ em diferentes ampliações. A análise dessas imagens permitiu verificar que não houve mudança significativa na morfologia e tamanho das amostras de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ em relação ao das partículas de Ag_2CO_3 . Porém, notou-se claramente a formação de pequenas partículas recobrindo na superfície, as quais podem ser atribuídas à formação de Ag_2O como resultado do tratamento térmico do Ag_2CO_3 . Isso pode ser mais bem evidenciado na imagem da na Figura 31G, por meio da qual observou-se a presença de partículas com tamanho inferior a 50 nm na superfície que podem ser atribuídas ao Ag_2O . O tamanho reduzido das partículas formadas na superfície do material pode ainda sugerir a ausência de padrões de difração característicos do Ag_2O no perfil de difração do fotocatalisador $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$, conforme discutido anteriormente.

O material também foi caracterizado por análise superficial BET, e por meio das isotermas obtidas estimou-se a área superficial BET para o Ag_2CO_3 em $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para este tipo de material, trata-se de uma elevada área superficial, cerca de 6 vezes maior que a área de superfície obtida por Wan et al ($2,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), na síntese de bastões nanométricos de Ag_2CO_3 na presença de polivinilpirrolidona (PVP) (WAN et al., 2015).

4.2.1.3. Ag_3PO_4

As propriedades ópticas das partículas de Ag_3PO_4 foram investigadas por meio da espectroscopia UV-Vis. A Figura 32 apresenta o espectro de absorção UV-Vis por

refletância difusa para o material Ag_3PO_4 em função do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente.

Figura 32. Espectros UV-Vis do Ag_3PO_4 preparado.

A análise do espectro UV-Vis revelou que o Ag_3PO_4 apresenta forte absorção de energia em comprimentos de onda menores que 550 nm, ou seja, tanto na região UV quanto visível. O valor para a E_g foi estimado em aproximadamente 2,3 eV, ou 540 nm, o que condiz com a capacidade de absorção observada, e também com o valor reportado por Yi e seu grupo, de 2,36 eV (YI et al., 2010a). Esses resultados sugerem que o Ag_3PO_4 pode absorver fótons quando exposto a luz solar, o que pode ser favorável no processo de fotocatalise.

A Figura 33 apresenta o espectro de absorção na região infravermelho obtido para o Ag_3PO_4 .

Figura 33. Espectro de absorção na região infravermelho do material Ag_3PO_4 preparado.

A análise do espectro de absorção no infravermelho do Ag_3PO_4 revelou a presença de duas bandas de absorção provenientes dos modos vibracionais das moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do Ag_3PO_4 . A banda de absorção intensa e alargada centrada em aproximadamente 3400 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional do O-H, enquanto a banda de absorção em aproximadamente 1600 cm^{-1} é característica dos modos de flexão da ligação H-O-H (DONG et al., 2013)

Observou-se ainda, uma banda intensa na região de 1014 cm^{-1} que pode ser atribuída à vibração das ligações P-O-P e P-OH, além de uma banda fraca em aproximadamente 700 cm^{-1} , presentes nos grupos fosfato (PO_4^{3-}) (DONG et al., 2013; PAVIA et al., 2010; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994), enquanto que as vibrações do estiramento da ligação Ag-O foram observadas em 551 cm^{-1} (WU et al., 2013).

O efeito da morfologia e modificação da superfície de partículas de Ag_3PO_4 vem sendo amplamente avaliadas, e tem se mostrado um fator importante na fotoatividade dos catalisadores. Alguns autores afirmam que o desempenho fotocatalítico do Ag_3PO_4 pode ser melhorado por meio do controle do tamanho, morfologia e fase cristalina de suas partículas (BI et al., 2012a; XU; ZHANG, 2013). Diante disso, alguns desses

parâmetros foram avaliados por meio da técnica de difração de raios-X, e microscopia eletrônica de varredura. O padrão de difração de raios-X das partículas de Ag_3PO_4 está apresentado na Figura 34.

Figura 34. Difratomogramas de raios X a) Ag_3PO_4 padrão de referência (JPDF01-071-1836) e b) do Ag_3PO_4 preparado.

As amostras apresentaram padrões de difração com picos estreitos e bem definidos, indicando alta cristalinidade das partículas. Todos os picos de difração podem ser indexados a fase cúbica do Ag_3PO_4 , (JPDF01-071-1836), indicando a formação de partículas com uma fase cristalina pura. Essa fase pode ser caracterizada pela presença de picos de difração localizados em aproximadamente $2\theta = 21^\circ; 29,5^\circ; 33^\circ; 36,5^\circ; 42,5^\circ; 48^\circ; 53^\circ; 55^\circ; 57^\circ; 62^\circ; 66^\circ; 69,9^\circ; 72^\circ; 74^\circ$ e 87° correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (110), (200), (210), (211), (220), (310), (222), (320), (321), (400), (330), (420), (421), (332) e (520) do Ag_3PO_4 (WU et al., 2013). Os dados demonstram que partículas com fase cristalina pura podem ser obtidas de maneira simples por meio da reação de precipitação de AgNO_3 e Na_3PO_4 , em temperatura ambiente.

Para auxiliar na descrição da morfologia e estimar o tamanho das partículas de Ag_3PO_4 obtidas pelo método da precipitação utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas estão mostradas na Figura 35A-C.

Figura 35. Imagens MEV do material preparado Ag_3PO_4 em diferentes ampliações a) 1.000, b) 4.000 e c) 10.000 vezes.

A imagem MEV da Figura 35 mostra que houve a formação de partículas de Ag_3PO_4 com tamanho variando de 1 a 5 μm . Uma maior ampliação na imagem revelou a formação de partículas predominantemente poliédricas com morfologia similar a dodecaedros romboédricos e superfície lisa. Isso indica que o preparo de partículas por meio da precipitação de NaH_2PO_4 e AgNO_3 levou a formação de partículas de Ag_3PO_4 predominantemente poliédricas, mesmo na ausência de agentes direcionadores de forma, ou surfactantes e solventes orgânicos e temperatura ambiente. Esse resultado é relevante uma vez que a morfologia das partículas pode contribuir positivamente na atividade fotocatalítica do fotocatalisador. Por exemplo, o potencial fotocatalítico do Ag_3PO_4 foi avaliado por Bi e seus colaboradores, em que avaliaram o efeito da morfologia das partículas sintetizadas na eficiência fotocatalítica na degradação do

corante azul de metileno, sob radiação eletromagnética visível. Para isso, utilizaram partículas de Ag_3PO_4 cúbicas e rômboédricas, e as compararam com a atividade das partículas esféricas. Como resultado, observaram que os cubos de Ag_3PO_4 apresentaram maior eficiência do que as partículas esféricas, com completa degradação do corante em apenas 3 minutos de processo. Enquanto que, sob as mesmas condições, as esferas de Ag_3PO_4 levaram o dobro do tempo para degradar totalmente o corante. Segundo os autores, uma vez que a área superficial obtida para os materiais foi praticamente a mesma, o melhor desempenho das estruturas cúbicas em relação às esféricas não está relacionada a esta característica, mas sim, a estrutura com mais faces $\{100\}$ (BI et al., 2012b).

Também caracterizou-se o Ag_3PO_4 em relação a sua área de superfície, por meio das isotermas de sorção de N_2 , cujo perfil obtido revelou que o Ag_3PO_4 preparado consiste em um material não poroso, com isoterma do tipo VI, segundo classificação da IUPAC (LOWELL et al., 2004). Por meio do tratamento dessas isotermas foi possível estimar o valor da área superficial específica do Ag_3PO_4 em $6,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Relatos na literatura revelaram diferentes valores de área superficial para alguns compostos de Ag_3PO_4 também preparados por meio do método de precipitação, como $2,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (FU et al., 2013), de $0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (YI et al., 2010a), $2,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BI et al., 2012b). Isso sugere que o material obtido possui uma elevada área de superfície, em comparação com a literatura, o que pode ser benéfico no seu desempenho fotocatalítico, uma vez que uma maior área de superfície pode facilitar o contato entre Ag_3PO_4 e os contaminantes orgânicos.

4.2.1.4. Ag_2CrO_4

Nesse trabalho também se optou pela avaliação do desempenho fotocatalítico do Ag_2CrO_4 como fotocatalisador no processo de degradação do fenol, utilizando a

radiação visível. Há poucos relatos na literatura envolvendo o uso deste material como fotocatalisador. Dessa forma, tornou-se bastante relevante preparar e caracterizar este material, bem como avaliar a sua empregabilidade na área da fotocatalise e os resultados são mostrados a seguir.

O espectro de absorção UV-Vis do fotocatalisador Ag_2CrO_4 está apresentado na Figura 36, em termos da absorbância em função do comprimento de onda. Também é exibido o espectro em função de $(ah\nu)^2$ por $h\nu$, no *inset* desta figura.

Figura 36. Espectro de UV-vis do Ag_2CrO_4 preparado.

Os dados do espectro UV-Vis revelaram que o Ag_2CrO_4 apresenta intensa absorção de energia em uma ampla faixa do espectro visível, de 300-650 nm, com uma E_g estimada em 1,8 eV, o que equivale a 680 nm. Dessa forma, o baixo valor de E_g pode proporcionar a absorção de fótons na região do visível, e consequentemente favorecer a aplicação solar em processos de foto-oxidação.

Na Figura 37 estão exibidos os padrões de difração do Ag_2CrO_4 .

Figura 37. Difratomogramas de raios X do a) Ag_2CrO_4 padrão (JPDF01-072-0858) e b) Ag_2CrO_4 preparado.

Todos os picos de difração podem ser indexados a fase ortorrômbica do Ag_2CrO_4 e são condizentes com os padrões de difração do Ag_2CrO_4 puro, (JPDF01-072-0858). Os nove principais picos de difração centrados em aproximadamente $2\theta = 31,1^\circ$; $31,4^\circ$; $32,3^\circ$; $39,2^\circ$; $44,2^\circ$; $45,5^\circ$; $52,1^\circ$; $55,8^\circ$ e $57,1^\circ$ correspondem respectivamente aos planos (031), (211), (002), (122), (240), (222), (400), (242), (213). (LUO et al., 2016). Nenhum outro pico de impureza foi observado para o material, e a presença de picos intensos e bem definidos sugerem a boa cristalinidade do material preparado.

O Ag_2CrO_4 também teve sua estrutura morfológica avaliada por meio do MEV e as imagens obtidas estão exibidas na Figura 38, em diferentes ampliações.

Figura 38. Imagens MEV do material Ag_2CrO_4 com ampliações de A) 10.000 e B) 50.000 vezes.

A imagem MEV Ag_2CrO_4 preparado mostrou a formação de partículas predominantemente esféricas, com tamanho médio de 200 – 500 nm com boa distribuição de tamanho. Por meio da imagem ampliada (Figura 38B) evidenciou-se a obtenção de partículas com superfície lisa, e tamanhos distintos com grãos menores e esféricos de cerca de 200 nm e partículas maiores multifacetadas.

Também avaliou-se a área superficial do material do Ag_2CrO_4 , cuja relevância pode estar associada as suas propriedades fotocatalíticas. Assim, a partir das isotermas de sorção de N_2 obtidas e por meio do método BET a área superficial foi estimada em de $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o material foi caracterizado como não poroso, uma vez que apresentou isotermas do tipo VI, segundo a IUPAC (LOWELL et al., 2004). Tais resultados também foram observados no estudo de Ouyang e seu grupo, em que obtiveram partículas de Ag_2CrO_4 com tamanho de 200-800 nm e área superficial específica de $3,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (OUYANG et al., 2009).

4.2.2. Atividade fotocatalítica

Como mostrado anteriormente na caracterização por espectroscopia UV-Vis, os materiais preparados apresentaram forte absorção de energia na região que compreende o espectro visível, sugerindo então, que podem ser ativos na absorção de fótons nessa região e assim possivelmente atuar como fotocatalisadores no processo de fotocatalise heterogênea. Dessa forma, neste trabalho também avaliou-se a potencialidade dos materiais preparados Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 na degradação de compostos poluentes, e os resultados estão mostrados a seguir.

A eficiência fotocatalítica dos materiais foi avaliada por meio de estudos de fotodegradação e de mineralização do fenol utilizando radiação eletromagnética visível.

No entanto, primeiramente avaliou-se a capacidade de adsorção dos materiais em relação às moléculas do poluente, uma vez que é um fator bastante relevante e pode influenciar no desempenho fotocatalítico destes.

Na Figura 39 estão apresentados os resultados dos estudos de adsorção de fenol pelos fotocatalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 em função do tempo de contato com a solução de fenol, ao abrigo de luz. Os resultados são expressos em termos de redução na concentração de fenol em função do tempo, expressos pela relação C/C_0 .

Figura 39. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de adsorção dos fotocatalisadores (■) Ag_2CO_3 , (▲) Ag_2O e (●) Ag_3PO_4 . C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg.

Analisando os resultados da Figura 39, foi possível verificar uma redução na concentração do fenol de aproximadamente 20% em 90 minutos de contato do Ag_2O com a solução do fenol, sob a proteção da luz. Enquanto que os demais fotocatalisadores apresentaram menor taxa de adsorção em função do tempo, apresentando uma redução na concentração do fenol inferior a 10%, para o mesmo intervalo de tempo. Dessa forma, os resultados sugerem que o Ag_2O foi capaz de

adsorver um número maior de moléculas de fenol em sua superfície. No entanto, como foi relatado anteriormente, a área superficial específica obtida para os fotocatalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 foi de $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Assim, a maior capacidade de adsorção do Ag_2O em relação aos demais não está associada tão somente a propriedades de superfície como a área, por exemplo, uma vez que possui área superficial igual ao Ag_3PO_4 e cerca de 2,5 vezes menor que do Ag_2CO_3 .

Baseado nos resultados obtidos nos ensaios de adsorção padronizou-se em 2 horas o tempo de contato catalisador / poluente ao abrigo de luz, para garantir a condição de equilíbrio de adsorção. A partir de então, a atividade fotocatalítica dos materiais Ag_2O , Ag_2CO_3 , $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ e Ag_3PO_4 foi avaliada por meio do estudo de degradação e mineralização do fenol, sob irradiação visível e os resultados estão apresentados nas Figura 40 e Figura 42, respectivamente. Os resultados de degradação foram expressos em termos da razão C/C_0 em um dado tempo de tratamento.

Figura 40. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de degradação, usando os fotocatalisadores (■) Ag_2CO_3 , (▼) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$, (▲) Ag_2O , (●) Ag_3PO_4 e (*) Ag_2CrO_4 , sob irradiação visível. C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg.

Conforme avaliado e relatado anteriormente no 4.1.2, o estudo de fotólise do fenol mostrou que não houve variação na concentração do fenol em função do tempo de processo pelo uso de radiação eletromagnética visível. Dessa forma, pode-se inferir que a fotólise não influenciou no processo de degradação do poluente, sugerindo que o processo de fotocatalise tem papel principal na eliminação do fenol no meio reacional.

O resultado do estudo de degradação envolvendo o Ag_2O mostrou que com apenas 60 minutos de irradiação houve uma redução da concentração de fenol de 70%, aumentando para aproximadamente 90% com 120 minutos de processo. Isso sugere a boa capacidade de degradação do poluente pelo material Ag_2O , podendo ser empregado em processos que utilizam radiação visível para degradação. De maneira bastante semelhante, no estudo de degradação do fenol utilizando o Ag_3PO_4 também foi observado cerca de 90% de degradação com 120 minutos de irradiação com luz visível.

Sob as mesmas condições de estudo, em 2 horas de processo foi observada uma redução na concentração de fenol de cerca de 50% e 40% para os fotocatalisadores Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$, respectivamente. Isso sugere que ambos os materiais foram quase que igualmente eficientes na remoção da concentração de fenol no sistema. Tal evidência pode ser explicada em função dos resultados obtidos na caracterização de tais materiais. Por exemplo, o perfil dos difratogramas de raios X para o Ag_2CO_3 e $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (Figura 30) são muito semelhantes e sugerem que a quantidade de Ag_2O formado em relação ao Ag_2CO_3 é muito inferior a este. Dessa forma, pode-se inferir que isso também reflete na atividade fotocatalítica dos materiais, mostrando eficiência muito similar, devido a maior contribuição do Ag_2CO_3 no processo em relação ao Ag_2O no material $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$. Diante disso, optou-se por considerar apenas o estudo do desempenho fotocatalítico do Ag_2CO_3 , uma vez que não apresentou diferenças relevantes em relação ao $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$.

Com uma capacidade fotocatalítica de degradação bastante semelhante ao observado para Ag_2CO_3 , o fotocatalisador Ag_2CrO_4 também se mostrou efetivo na fotodegradação do fenol sob radiação eletromagnética visível, com redução da concentração de fenol de aproximadamente 50% em 120 minutos de processo. Análogo aos outros compostos de prata, e como observado anteriormente, o Ag_2CrO_4 exibe uma energia de *band gap* de aproximadamente 1,8 eV, o que permite que absorva fótons na região visível do espectro eletromagnético. No entanto, sabe-se que o K_2CrO_4 possui um elevado poder de oxidação ($E^\circ = 1,3 \text{ V vs NHE}$) (ATKINS; JONES, 2012) e dessa forma, pode atuar como espécie oxidante responsável pela decomposição do poluente. Diante disso, realizou-se também um estudo de degradação utilizando o material Ag_2CrO_4 e o K_2CrO_4 na ausência e na presença de radiação eletromagnética visível. Os resultados estão mostrados na Figura 41 em relação à variação na concentração de fenol em função do tempo do processo de degradação.

Figura 41. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de degradação. C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg do fotocatalisador (■) Ag_2CrO_4 , (●) K_2CrO_4 na ausência de luz e (▲) K_2CrO_4 na presença de luz visível.

Os resultados mostraram que a variação na concentração de fenol foi insignificante quando se utilizou o K_2CrO_4 na ausência de radiação eletromagnética

visível por um tempo de processo de 2 horas. Quando a lâmpada de Xe foi ligada, a capacidade do K_2CrO_4 em oxidar o fenol foi praticamente a mesma que no escuro, inferior a 10%. Dessa forma, verificou-se que o K_2CrO_4 não foi capaz de degradar o composto orgânico, tanto na ausência quanto na presença da radiação visível, dificilmente exibindo atividade de degradação e/ou oxidação significativa em relação ao material Ag_2CrO_4 . Como mostrado na Figura 41, o Ag_2CrO_4 apresentou melhor desempenho catalítico na degradação do poluente, com cerca de 40 % quando irradiado com luz visível por 60 minutos. Esses resultados indicam que o Ag_2CrO_4 possui atividade de fotodegradação muito superior em relação ao K_2CrO_4 o que sugere que o principal responsável pela decomposição não é o íon CrO_4^{2-} apenas, mas sim o Ag_2CrO_4 preparado.

De forma comparativa, em recente estudo Xu e colaboradores, reportaram o preparo de partículas de Ag_2CrO_4 com cerca de 400 nm de tamanho e área superficial de $4,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, obtidas pelo método de precipitação de AgNO_3 e K_2CrO_4 . Tais partículas foram utilizadas em estudo de degradação do fenol, e obtiveram como resultado uma taxa de degradação de cerca de 90% em 1 hora de processo usando radiação eletromagnética visível. Neste estudo, os autores utilizaram uma proporção catalisador poluente de 5 mg mL^{-1} numa concentração de fenol de 5 ppm (XU et al., 2015a). Nota-se então, que o sistema proposto em nosso trabalho se mostrou promissor, se comparado ao estudo de Xu e colaboradores, uma vez que sob o mesmo tempo de tratamento (60 minutos) atingiu-se 40% de degradação do fenol utilizando uma proporção catalisador poluente 5 vezes menor, numa concentração de poluente superior em 10 vezes.

Mesmo apresentando potencial na fotodegradação do fenol, o estudo de mineralização é importante, uma vez que consegue analisar a quantidade de carbono que foi removida no processo fotocatalítico. Ou seja, o quão eficientes tais

fotocatalisadores são na remoção efetiva do poluente, transformando-o em H_2O , CO_2 e ácidos de menor peso molecular. Os resultados desse estudo, utilizando os fotocatalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 estão apresentados na Figura 42, em termos de remoção de carbono orgânico total em função do tempo de exposição à radiação eletromagnética visível.

Figura 42. Variação da concentração de COT em função do tempo no estudo de mineralização usando os fotocatalisadores (■) Ag_2CO_3 , (▲) Ag_2O , (●) Ag_3PO_4 e (*) Ag_2CrO_4 , sob irradiação visível. C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg.

A análise da Figura 42 mostrou que o estudo de mineralização do fenol envolvendo o Ag_2O sob radiação eletromagnética visível foi eficiente logo nos primeiros 30 minutos de processo. Ao final de 120 minutos, observou-se uma remoção de 80% de COT. No processo fotocatalítico utilizando o Ag_3PO_4 notou-se um aumento gradual na remoção de COT em função do tempo de processo, com aproximadamente 60% de remoção de carbono orgânico total em 90 minutos. Tal resultado é bastante relevante, pois sugere que além da boa capacidade de degradação, ambos os materiais

Ag_2O e Ag_3PO_4 também foram eficientes na remoção de COT, ou seja, são capazes de mineralizar o fenol em 80% em 120 minutos.

No estudo de mineralização do fenol para o Ag_2CO_3 foi observado uma remoção de COT um pouco menor em relação aos anteriores, com aproximadamente 50 % em 120 minutos de processo. Porém, mesmo assim trata-se de uma eficiência significativa considerando-se a estrutura química do composto poluente tratado. No caso do Ag_2CrO_4 , entretanto, no estudo fotocatalítico notou-se que mesmo em 120 minutos de processo, apenas 20% do COT foi removido. Isso indica que o Ag_2CrO_4 é menos efetivo na remoção do carbono orgânico total que os demais fotocatalisadores apresentados anteriormente. Além disso, este material não se mostrou tão efetivo no estudo de mineralização em comparação com o estudo de degradação do fenol. Isso pode estar relacionado a degradação do fenol pela sua oxidação a outros compostos orgânicos, ou ainda a formação de subprodutos de degradação durante o processo fotocatalítico. Segundo Ahmed e colaboradores, (AHMED et al., 2010) uma das etapas na degradação do fenol durante a fotocatalise ocorre pelo ataque dos radicais hidroxila aos carbonos do anel resultando em vários intermediários, dentre os quais a hidroquinona, catecol e p-benzoquinona são considerados os principais formados durante a oxidação fotocatalítica do fenol.

4.2.2.1. Avaliação da atividade fotocatalítica no reuso dos fotocatalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4

Além da atividade fotocatalítica, a estabilidade do fotocatalisador também é um fator importante em relação a sua aplicação prática. A maioria dos compostos baseados na prata é sensível à luz e pode formar prata metálica pela fotorredução dos íons Ag^+ quanto expostos à radiação eletromagnética (LI; WANG; MAO, 2014), incluindo os

materiais catalisadores aplicados nesse trabalho. Isso pode se tornar uma limitação para aplicação prática de um fotocatalisador, pois pode reduzir sua eficiência fotocatalítica inviabilizando a reciclagem do material. Dessa forma, também se avaliou a estrutura cristalina dos fotocatalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 após o uso no estudo de degradação e os resultados estão apresentados na Figura 43A-D.

Figura 43. Difratomogramas de raios X dos materiais puros e após uso em estudo fotocatalítico A) Ag_2O , B) Ag_2CO_3 , C) Ag_3PO_4 e D) Ag_2CrO_4 .

De um modo geral, mesmo depois da exposição dos materiais fotocatalisadores à radiação, devido ao processo fotoquímico, os principais picos referentes aos planos cristalinos dos materiais Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 “puros” ainda foram observados nos difratogramas dos respectivos materiais. Por exemplo, para o Ag_3PO_4 (Figura 43C) os picos referentes aos planos cristalinos associados a fase cúbica do Ag_3PO_4 foram observados em $2\theta = 21^\circ, 29^\circ, 33^\circ, 36^\circ, 42^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 66^\circ, 69^\circ, 72^\circ, 74^\circ$ e 87° , em ambos os materiais antes e após o uso. Além disso, não foi observada

variação significativa na intensidade relativa dos picos, em relação aos materiais precursores. Tal comportamento foi observado para os quatro materiais avaliados por DRX após processo de fotocatalise: Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 . Isso sugere que estrutura cristalina dos materiais foi preservada, mesmo depois de submetidos ao processo de fotodegradação do fenol, ou seja, o processo de fotocatalise não altera a estrutura cristalina dos fotocatalisadores.

No entanto, é possível perceber que em todos os difratogramas dos materiais após expostos à radiação visível surgiram novos picos de difração. Observou-se o aparecimento de picos relativamente intensos em aproximadamente $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 77^\circ$ e 81° , característicos da estrutura cúbica de corpo centrado (ccf) da prata metálica (JPDF 4-783). Por exemplo, como mostrado na Figura 43A, ao comparar-se os difratogramas do material antes (Figura 43Ac) e após exposição com a radiação visível (Figura 43Ab) foi possível perceber que houve um aumento na intensidade do pico centrado em aproximadamente $2\theta = 38^\circ$ em relação a intensidade do pico em $2\theta = 33^\circ$. Isso ocorre devido a presença do plano de difração (105) da Ag^0 formada. O aparecimento de Ag metálica indica a existência de uma decomposição lenta das partículas dos materiais baseados na Ag, durante o processo de fotodegradação do fenol. Por exemplo, no caso do Ag_3PO_4 , ao se combinar com os elétrons fotogerados no processo fotocatalítico, o íon Ag^+ intersticial do Ag_3PO_4 pode ser reduzido e formar um átomo de Ag^0 , o que resulta na fotocorrosão do Ag_3PO_4 , na ausência de um reagente de sacrifício.

Analisando ainda a Figura 43D que mostra os difratogramas para o Ag_2CrO_4 notou-se que os picos de difração associados a fase cúbica da Ag metálica, presentes no material após uso em estudo fotocatalítico, possuem baixa intensidade relativa em relação aos picos de difração obtidos para os demais planos cristalinos deste material.

Além disso, tomando-se como referência a razão entre a intensidade do pico centrado em $2\theta = 38^\circ$ e a intensidade dos demais picos de difração observados nos difratogramas dos materiais, nota-se que esta razão é menor para o Ag_2CrO_4 (Figura 43Db) do que para o Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 . Por exemplo, analisando o difratograma do material Ag_2CrO_4 _Reuso (Figura 43Db), pode-se perceber que a relação entre as intensidades do pico referente a Ag metálica ($2\theta = 38^\circ$) com o pico centrado em $2\theta = 31^\circ$ (maior intensidade) é de 0,11. Enquanto que, no caso do difratograma do Ag_2O _Reuso (Figura 43Ab), o pico de maior intensidade está localizado em aproximadamente $2\theta = 32^\circ$. Ao relacionarmos as intensidades do pico centrado $2\theta = 38^\circ$ com a do pico $2\theta = 32^\circ$ obteve-se o valor de 1,06. De forma similar, tal razão entre a intensidade dos picos centrados em $2\theta = 38^\circ$ com o pico $2\theta = 33^\circ$ para o Ag_3PO_4 _Reuso foi de 0,72 e 0,63 para a relação entre a intensidade dos picos $2\theta = 38^\circ$ e $2\theta = 33^\circ$ do Ag_2CO_3 _Reuso. Isso sugere que dentre os materiais estudados, Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 , e Ag_2CrO_4 , o efeito da fotorredução dos íons Ag^+ devido ao processo fotocatalítico foi menos pronunciada neste último, uma vez que aparentemente, houve menor formação de Ag metálica neste material, em relação aos demais.

Os materiais Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 , e Ag_2CrO_4 também foram caracterizados por MEV após o seu uso como fotocatalisador no processo de fotocatalise. As imagens obtidas estão exibidas na Figura 44A-C, para o Ag_2CO_3 , Figura 45 A-C para o Ag_3PO_4 e Figura 46 A-C para o Ag_2CrO_4 .

Figura 44. Imagem MEV dos materiais após uso do material em estudo fotocatalítico de degradação, Ag_2CO_3 , em diferentes ampliações A) 10.000, B) 50.000, C) 150.000.

A análise das imagens do material Ag_2CO_3 permitiu verificar que a morfologia deste material não foi alterada após a sua exposição à radiação eletromagnética, porém constatou-se mudanças significativas na superfície dos fotocatalisadores, como a presença de pequenas partículas esféricas de tamanho inferior a 50 nm, como melhor evidenciado na imagem da Figura 44C. Tais partículas podem ser atribuídas a formação da Ag metálica, que como já foi discutido anteriormente, em consequência da redução dos íons Ag^+ da estrutura do Ag_2CO_3 na presença da radiação eletromagnética, reforçando os dados obtidos pelo DRX.

Figura 45. Imagens MEV do material preparado Ag_3PO_4 após o uso em estudo de fotodegradação em diferentes ampliações A) 2.500, B) 20.000 e C) 35.000 vezes.

As imagens da Figura 45 (A-C) revelaram que ao utilizar o Ag_3PO_4 como fotocatalisador houve uma pequena variação na morfologia deste material, com predominância de cristais de Ag_3PO_4 associados a poliedros, no entanto com faces mais arredondadas. Também foi observada a formação de uma camada fina na superfície dos cristais de pequenas partículas de Ag metálica evidenciado pelo maior contraste na imagens, o que corrobora com os resultados observados por meio dos difratogramas de raios X desse material, após seu uso em ciclo catalítico.

Figura 46. Imagens MEV do material Ag_2CrO_4 após uso em estudo de fotocatalítico de degradação, com ampliações de A) 20.000 e B) 50.000 vezes.

As Figura 46A e B apresentam as imagens MEV para o material Ag_2CrO_4 após o estudo fotocatalítico de degradação. Notou-se que mesmo após 2 horas de exposição do material à radiação eletromagnética visível não houve mudança significativa na morfologia das partículas. Porém, como também foi observado para os demais materiais, evidenciou-se o aparecimento de novas estruturas, formadas pela aglomeração de pequenas partículas de Ag metálica, mostrados na imagem de maior ampliação (Figura 46B).

É importante ressaltar novamente que para fins práticos, se torna relevante que os fotocatalisadores possam ser empregados por mais de uma vez nos ciclos de degradação fotocatalítica. Com base nisso, avaliou-se o desempenho dos materiais Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 na fotodegradação do fenol por uma segunda vez (um reciclo). Dessa forma, depois de usados no primeiro ciclo catalítico, os materiais catalisadores foram filtrados, lavados algumas vezes com água destilada e finalmente secos em estufa por 6 h a 60 °C. Em seguida, foram submetidos a novo ciclo de fotodegradação de fenol. Os resultados estão mostrados na Figura 47, em função da resposta relativa ao primeiro ciclo fotocatalítico, ou seja, à porcentagem de degradação do fenol durante 60 minutos de processo, em comparação ao mesmo tempo de processo do primeiro estudo.

Figura 47. Eficiência fotocatalítica relativa dos materiais Ag₂O, Ag₂CO₃ e Ag₃PO₄, em seu reuso no estudo de degradação do fenol utilizando radiação visível em 60 minutos de tratamento.

É possível perceber que os fotocatalisadores apresentaram diferentes desempenhos na fotodegradação do fenol. De forma surpreendente, com 60 minutos de processo, o Ag₂O apresentou uma degradação de 80% do fenol em seu reciclo. Isso indica uma resposta relativa de cerca de 115%, uma vez que no primeiro estudo apresentou 70% de degradação neste intervalo de tempo.

A eficiência de fotodegradação do fenol utilizando o Ag₂CO₃ foi significativamente maior no segundo ciclo em relação ao primeiro, em que se observou aproximadamente 50% de redução na concentração do fenol em 60 minutos de processo. Isso sugere uma resposta relativa de cerca de 150%, já que para o primeiro ciclo e durante o mesmo intervalo de tempo obteve-se uma eficiência de 35%.

No entanto, sob as mesmas condições, o Ag₃PO₄ mostrou o menor desempenho na degradação no estudo reuso do catalisador na remoção do fenol, com cerca de 40% de degradação. Assim, foi possível perceber que houve uma queda na eficiência da degradação do Ag₃PO₄ no estudo de seu reciclo, indicando uma resposta relativa de 61 %.

Esses resultados foram obtidos em triplicata e revelaram que o Ag₃PO₄ teve seu desempenho fotocatalítico reduzido em aproximadamente 20 % em seu reciclo, o que

sugere que tal fotocatalisador é menos estável em relação à fotorredução. Surpreendentemente, tanto o Ag_2O quanto o Ag_2CO_3 apresentaram uma melhora no desempenho no segundo ciclo fotocatalítico. Esse resultado indica que após a exposição à radiação visível no primeiro estudo, estes fotocatalisadores passaram a ser mais eficientes na remoção do fenol.

Como já mencionado, nos semicondutores baseados na prata, uma das principais razões para a perda da atividade catalítica pode ser relacionada à fotorredução excessiva dos íons Ag^+ a Ag metálica (LI et al., 2015a). Tendo em vista que o potencial de redução Ag^+/Ag ($E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag}$) (0,80 V *vs* NHE) (DAI; YU; LIU, 2012a; WANG et al., 2011) é mais positivo que o potencial da E_{BC} dos materiais semicondutores Ag_2O (0,2 V), Ag_2CO_3 (0,36 V) e Ag_3PO_4 (0,45 V), então os elétrons foto gerados podem preferencialmente ser transferidos para o íon Ag^+ da estrutura dos semicondutores reduzindo a Ag^0 . Isso reafirma os resultados observados por DRX e MEV para os fotocatalisadores caracterizados após o uso em estudo fotocatalítico, em que verificou-se tanto o surgimento de novos picos de difração característicos da fase cúbica da Ag metálica, bem como a formação de pequenas partículas de brilho intenso na superfície dos materiais evidenciado nas imagens MEV.

No entanto, a formação de partículas de Ag na superfície dos fotocatalisadores influenciou de maneira distinta a atividade catalítica dos mesmos, como ficou evidenciado no estudo de reciclo. Ao mesmo tempo em que a formação dessas partículas pode prejudicar o desempenho fotocatalítico do Ag_3PO_4 , também pode elevar a eficiência na degradação do Ag_2O e Ag_2CO_3 .

Existem algumas divergências por parte dos pesquisadores em relação ao efeito da fotorredução de Ag nos fotocatalisadores baseados na prata no processo fotocatalítico de degradação. Enquanto alguns autores afirmam que a fotorredução do

Ag^+ no fotocatalisador é prejudicial ao seu potencial fotocatalítico (GUO et al, 2015), outros pesquisadores defendem o conceito de que a presença de pequenas partículas de Ag metálica na superfície dos semicondutores eleva a absorção de fótons de energia devido ao efeito plasmônico (LI; WANG; MAO, 2014; LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011; WANG et al., 2008), como também podem atuar na transferência dos elétrons foto-gerados para outras espécies e assim, contribuir na separação dos pares e^-/h^+ dificultando a sua recombinação. ((LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011)) (Bi et al, 2012) (J. Li et al, 2015) (Wang et al, 2011) (LI; WANG; MAO, 2014).

Alguns pesquisadores, (LI; WANG; MAO, 2014; LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011) afirmam que nanopartículas de metais nobres, como Au e Ag, apresentam ressonância plasmônica na região do visível devido ao efeito da ressonância plasmônica de superfície (SPR, Surface Plasmons Resonance), causando então, forte absorção de energia. Diante disso, afirmam ainda que o efeito SPR de nanopartículas de metais nobres tem sido utilizado para melhorar o desempenho de fotocatalisadores semicondutores como também no desenvolvimento de novos fotocatalisadores plasmônicos.

Além disso, também foi reportado por Li e colaboradores, (LI; WANG; MAO, 2014; LI et al., 2015a) que as NP de Ag em sistemas de fotocatalisadores híbridos (metal-semicondutor) podem atuar como sítios de transferências de cargas, as quais podem contribuir para elevar a transferência e separação de cargas na interface dos materiais, como por exemplo, no material híbrido $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{AgBr}$. Adicionalmente, os autores, (LI et al., 2015a) afirmam ainda que uma vez formadas, as partículas de Ag podem evitar a decomposição do material, devido a possibilidade da transferência do elétron gerado na BC do fotocatalisador para a Ag metálica antes de ser transferidos para outros íons Ag^+ na estrutura do próprio fotocatalisador.

Por exemplo, Dai, Yu e Liu, (DAI; YU; LIU, 2012b) reportaram que após um ciclo de fotodegradação foi observado a formação de nanopartículas de Ag metálica na superfície do Ag_2CO_3 . Os autores afirmam que os elétrons fotogerados pela fotoexcitação do Ag_2CO_3 tendem a ser transferidos para as nanopartículas de Ag, reduzindo assim a recombinação dos portadores de carga. No entanto, observaram que a velocidade de degradação aumentou até o terceiro ciclo. A partir de então, o fotocatalisador Ag_2CO_3 foi significativamente decomposto e um excesso de partículas de Ag foi formado na superfície do semiconductor causando decréscimo na eficiência fotocatalítica devido à redução na quantidade de Ag_2CO_3 , bem como um efeito de blindagem da luz.

4.2.2.2. Monitoramento da formação de radicais $\text{HO}\cdot$ e a influência do O_2 no processo fotocatalítico de degradação do fenol.

Para denotar a importância em se investigar a formação das espécies produzidas durante a fotodegradação do fenol neste estudo, se faz necessário lembrar que o processo inicial da fotocatalise heterogênea em semicondutores envolve a geração de pares elétron-lacuna por meio da fotoexcitação, que em meio aquoso e aerado pode resultar na formação de espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o íon radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), entre outros. Esses radicais desempenham um papel importante durante o processo, pois podem oxidar o contaminante levando a sua decomposição. Assim, é desejável analisar a formação das espécies ativas durante o processo, pois permitem auxiliar na investigação do mecanismo pelo qual o poluente é degradado.

É oportuno relembrar que os radicais $\cdot\text{OH}$ são considerados como as principais espécies responsáveis pela oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos, no entanto, a

elevada reatividade em solução aquosa dificulta a sua detecção. Existem algumas metodologias que podem ser utilizadas na determinação de radicais hidroxila. Neste trabalho, optou-se pelo uso de sondas fluorescentes específicas, ou seja, moléculas que ao reagirem com o substrato geram produtos altamente fluorescentes e que assim, podem ser facilmente detectados pela técnica de fluorescência. Existem algumas sondas fluorescentes que podem ser usadas na detecção de radicais $\cdot\text{OH}$, dentre elas a cumarina (COU), molécula utilizada neste trabalho. Esta pode reagir rapidamente com os radicais $\cdot\text{OH}$ e produzir a 7-hidroxi-cumarina (7HC), cujo sinal de fluorescência é bastante intenso em 456 nm. (Kohtani et al, 2008), (Cernigoj et al, 2009) (Ishibashi et al, 2000) (Czili e Horvath, 2008) (Zhang e Nosaka, 2013)

Assim, por meio da metodologia baseada no aumento do sinal de fluorescência da 7HC em função do tempo, avaliou-se a formação desse radical no processo fotocatalítico. Os resultados estão apresentados na Figura 48, em termos da intensidade do sinal de fluorescência em 456 nm em função do tempo de processo fotocatalítico dos catalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 sob radiação eletromagnética visível.

Figura 48. Intensidade de fluorescência em 456 nm em função do tempo de irradiação dos fotocatalisadores (■) Ag_2CO_3 , (▲) Ag_2O e (●) Ag_3PO_4 na região do visível. [COU]: 1 mM, [catalisador]: 1 mg L⁻¹.

Nota-se que independente do fotocatalisador utilizado no estudo, a variação no sinal de fluorescência em 456 nm foi pouco significativa durante o tempo de processo avaliado, 60 minutos. Dessa forma é possível inferir que não houve a formação da 7HC durante a exposição de tais catalisadores à radiação visível, o que sugere que nesse estudo houve pouca ou nenhuma produção de radicais $\cdot\text{OH}$. Ou seja, na presença de radiação eletromagnética visível o processo de fotocatalise usando os catalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 praticamente não produz esses radicais, e consequentemente não forma a 7HC, indicado pelo baixo sinal de fluorescência da solução resultante.

A partir disso, pode-se inferir que o processo fotocatalítico de degradação de fenol por meio dos fotocatalisadores baseados na prata avaliados nesse trabalho (Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4), não envolve os radicais $\cdot\text{OH}$ como espécies preferencialmente responsáveis pela remoção do poluente, mas sim outras espécies podem atuar, como a lacuna (h^+) e os radicais de oxigênio $\cdot\text{O}_2^-$ e $\text{HO}_2\cdot$. Isso acontece devido ao potencial de redução da banda de valência de alguns semicondutores, o que possibilita que a lacuna (h^+) também seja considerada como uma espécie reativa na reação fotocatalítica de degradação de compostos orgânicos. Portanto, a degradação do fenol também pode ser atribuída à reação direta do poluente com a lacuna fotogerada, podendo dessa forma, desempenhar um papel importante no processo de degradação via fotocatalise heterogênea.

É oportuno lembrar ainda que, uma vez que a separação e a migração das cargas fotogeradas competem com a recombinação das mesmas, tanto no núcleo quanto na superfície das partículas do fotocatalisador, nem todos os elétrons e lacunas formados podem contribuir para na reação fotocatalítica. Portanto, a taxa de recombinação das cargas fotogeradas no processo também é um fator importante e a possibilidade de

ocorrência durante o processo da fotocatalise heterogênea deve ser considerada (CHEN et al., 2010).

Existem algumas alternativas na tentativa de contribuir para separação eficiente dessas cargas e assim reduzir e/ou evitar a recombinação dos pares h^+/e^- , dentre elas a presença de O_2 no meio reacional. Como já foi dito, o O_2 dissolvido pode atuar como agente sequestrante de elétrons para produzir algumas espécies ativas de oxigênio e assim, promover a degradação de compostos. Dessa forma, o O_2 pode contribuir no processo de fotodegradação tanto ao evitar a recombinação das cargas geradas, quanto ao formar espécies radicalares potencialmente ativas na oxidação de compostos poluentes.

Diante disso, também se realizou estudos fotocatalíticos avaliando a influência do O_2 na degradação do fenol utilizando os catalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 tanto na presença quanto na ausência de O_2 . Os resultados estão apresentados na Figura 49A-C.

Figura 49. Variação da concentração de fenol em função do tempo no estudo de degradação na presença ($\bullet$) e ausência de O_2 ($\blacksquare$) durante o processo de fotodegradação. (A) Ag_2O (B) Ag_2CO_3 e (C) Ag_3PO_4 . C_0 : 50 mg L^{-1} , catalisador: 320 mg .

Para o fotocatalisador Ag_2O , o resultado do estudo de degradação do fenol mostrou que em 60 minutos de processo na presença de O_2 a eficiência na degradação do fenol foi relativamente superior em cerca de 10% se comparado ao sistema sem a adição de O_2 . É importante ressaltar que o fornecimento de O_2 no sistema fotocatalítico contribui na dispersão das partículas do fotocatalisador.

No entanto, sob as mesmas condições de estudo, o Ag_2CO_3 (Figura 49B) mostrou uma redução da concentração do poluente de cerca de 40% em 60 minutos de processo tanto na presença quanto na ausência de O_2 . Isso indica que para este fotocatalisador, a influência do O_2 no meio reacional não é tão significativa, uma vez que o rendimento é praticamente o mesmo em ambos os sistemas.

Já nos estudos utilizando o Ag_3PO_4 (Figura 49C), notou-se um comportamento diferente. Ao se adicionar O_2 ao meio reacional foi observada uma redução na concentração de fenol de aproximadamente 60%, enquanto que para o processo em que não houve fornecimento de O_2 houve uma queda na eficiência para 40% de degradação, no mesmo intervalo de tempo.

Além disso, a diferença da eficiência na degradação do fenol nos dois sistemas aumentou gradativamente, ou seja, nos primeiros 20 minutos de processo a redução na concentração do fenol na solução foi quase a mesma. No entanto, a medida que o fenol foi degradado ao longo do processo observou-se que o sistema envolvendo o fornecimento de O_2 foi mais efetivo na degradação do fenol. Isso pode sugerir que a degradação do fenol esta relacionada ao consumo de O_2 nesse sistema, e que o O_2 influencia no processo fotocatalítico, mesmo que com um acréscimo de 20%.

Na tentativa de compreender tais resultados é importante considerar os potenciais das bandas dos fotocatalisadores. Os potenciais da banda de valência e banda de condução refletem na capacidade de oxidação da lacuna e na capacidade de redução dos elétrons foto gerados, respectivamente. Se o potencial da banda de condução for mais negativo do que o potencial do par O_2/O_2^- , os elétrons gerados podem reduzir o O_2 a O_2^- . Enquanto que, se a posição da banda de valência for mais positiva que do par $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$, as lacunas foto geradas podem oxidar o OH^- ou a H_2O para formar $\cdot\text{OH}$ (XIANG; YU; WONG, 2011).

Para que a molécula de O_2 forme os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ pela captura de elétrons é necessário que o potencial do semicondutor seja adequado. Ou seja, um semicondutor fotoativo possui energia das BV e BC em cujos valores compreendem a faixa do potencial das reações de formação dos radicais $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$.

Nesse contexto, em 2010, Yi e colaboradores, (YI et al., 2010b) avaliaram pela primeira vez a capacidade fotooxidativa do Ag_3PO_4 na evolução do O_2 por meio da foto-decomposição da H_2O na presença de AgNO_3 e radiação eletromagnética visível. Diante disso outros estudos surgiram e segundo estudos de Martin e colaboradores, (MARTIN et al., 2015b) a banda de valência do Ag_3PO_4 está localizada em aproximadamente 2,9 V (vs. NHE), e, portanto, pode oxidar a água ou contaminantes orgânicos através das seguintes reações representadas pelas Equações 18 e 19:

Sabendo que o potencial necessário para oxidar a H_2O a O_2 ($E^\circ \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) é de 1,23 V (vs NHE) pode-se inferir que o Ag_3PO_4 possui um potencial de redução da banda de valência suficiente para produzir O_2 quando fotoexcitado (BI et al., 2012a; HEWER et al., 2014; MARTIN et al., 2015b). Com base nisso, não se pode garantir que o estudo fotocatalítico de degradação do fenol envolvendo o fotocatalisador Ag_3PO_4 sem o acréscimo de O_2 ao sistema reacional (Figura 49C) foi realizado na total ausência de O_2 , uma vez que este pode ser produzido *in situ* durante o processo de fotocatalise em meio aquoso. Por outro lado, tal fato não serve para explicar o decréscimo na eficiência fotocatalítica em 20% em relação ao estudo na presença de O_2 . Com base no que foi discutido anteriormente em relação à energia da banda de valência do Ag_3PO_4 e o resultado experimental obtido no estudo da influência do O_2 na degradação do fenol, uma possível proposta para explicar o melhor desempenho fotocatalítico do fotocatalisador Ag_3PO_4 na presença de O_2 está na competição das lacunas fotogeradas em oxidar o fenol e produzir O_2 pela reação com a H_2O (Equação 18).

Nesse sentido ainda, Song e colaboradores, (SONG et al., 2016) reportaram os potenciais das bandas de condução e de valência do Ag_2CO_3 de 0,3 e 2,8 V, respectivamente. Tomado tais valores como base e lembrando que, quando o potencial de redução da E_{BC} é mais negativa do que o potencial de redução da reação O_2/O_2^- os elétrons gerados podem reduzir o O_2 a O_2^- pode-se verificar que, teoricamente, os elétrons da BC do Ag_2CO_3 não podem produzir os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ de maneira eficiente devido ao potencial E_{BC} do Ag_2CO_3 (0,23 V) (SONG et al., 2016) ser “mais positiva” que o potencial da reação $E^\circ (\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)$ de -0,33 V (vs. NHE) (HEWER et al., 2014; KATSUMATA et al., 2013). Então, pode-se inferir que mesmo na presença de O_2 no meio reacional a formação dos radicais $\cdot\text{O}_2^-$ não foi efetiva para o processo envolvendo o Ag_2CO_3 . Isso possivelmente justifica os resultados observados no estudo do efeito do O_2 , em que o fornecimento ou não de O_2 naquele sistema não influenciou na resposta fotocatalítica do Ag_2CO_3 .

De uma forma geral, ficou evidenciado por meio da análise dos resultados obtidos no estudo fotocatalítico de degradação do fenol com os fotocatalisadores Ag_2O e Ag_2CO_3 que o fornecimento ou não de O_2 ao sistema reacional não afetou de maneira significativa a eficiência fotocatalítica desses semicondutores. Considerando que o potencial de redução E_{BC} de 0,2 V para o Ag_2O (WANG et al., 2011; YU et al., 2014) e E_{BC} de 0,23 V para o Ag_2CO_3 (SONG et al., 2016) e o exposto acima sobre as estruturas de bandas, pode-se inferir que uma possível explicação para tal efeito pode ser atribuída ao potencial da banda de condução destes fotocatalisadores ser mais positivo do que o potencial de redução da reação O_2 com os e_{BC}^- ($E^\circ \text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$, -0,33 V vs NHE), e ($E^\circ \text{O}_2/\text{HO}_2^\cdot$, -0,55 V vs NHE) (HEWER et al., 2014; KATSUMATA et al., 2013). Diante disso, embora, as espécies $\cdot\text{O}_2^-$ e $\text{HO}_2^\cdot$ possam oxidar os compostos orgânicos, é pouco provável que estas sejam as principais espécies responsáveis pela oxidação do fenol

nesse sistema fotocatalítico. Isso implica que a degradação de fenol usando tais fotocatalisadores acontece por meio de outras espécies radicalares formadas no processo, ou pela combinação delas.

Segundo alguns autores, (YU et al., 2015)(SONG et al., 2016)(KATSUMATA et al., 2013) a energia da banda de valência do Ag_2O , Ag_2CO_3 e Ag_3PO_4 foi estimada em 1,4 V; 2,8 V e 2,45 V (*vs* NHE), respectivamente. No entanto, tais potenciais são insuficientes para oxidar a H_2O adsorvida a $\cdot\text{OH}$ E° ($\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$) de 2,68 V (*vs* NHE). Assim, o potencial de redução das lacunas fotoinduzidas nesses semicondutores pode possivelmente permitir que estas reajam diretamente com os compostos orgânicos, consequentemente degradando-os.

5. Conclusões

Considerando os compostos baseados na modificação do TiO_2 , foi possível concluir que o tratamento hidrotermal em meio alcalino do TiO_2 na presença do AgNO_3 permitiu a obtenção de fios de TiO_2 modificados com partículas de Ag_2O . Adicionalmente, o mesmo método de síntese que foi empregado na obtenção das estruturas de TiO_2 foi utilizado no preparo do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ sugerindo a versatilidade desse método de síntese.

A modificação do TiO_2 com os compostos de prata aumentou em 60% a atividade fotocatalítica na degradação de ambos os materiais modificados $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ em comparação com o TiO_2 puro. Tais resultados podem ser relacionados ao aumento da capacidade de absorção de fótons na região do visível de ambos materiais modificados com compostos de Ag.

Considerando os compostos baseados em compostos de prata, de modo geral, o processo de fotocatalise heterogênea apresentou-se eficiente, na degradação do fenol sob radiação eletromagnética visível, principalmente utilizando fotocatalisadores Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 e o Ag_2CrO_4 . É oportuno ressaltar que os fotocatalisadores estudados neste trabalho foram capazes de degradar o fenol utilizando radiação eletromagnética visível, mesmo com duas horas de processo fotocatalítico. Dentre eles, o Ag_2O e o Ag_3PO_4 foram os mais efetivos apresentando elevada atividade fotocatalítica ao degradar cerca de 80% do fenol ao fim do processo.

É importante observar ainda que, de maneira surpreendente, tanto o Ag_2O quanto o Ag_3PO_4 , se mostraram igualmente eficientes na remoção do contaminante, mesmo apresentando composição química e estrutura morfológicas distintas. No entanto o estudo de reuso de ambos os materiais em um segundo ciclo catalítico revelou que o

Ag_2O foi mais efetivo que o Ag_3PO_4 , uma vez que elevou a sua eficiência enquanto para o Ag_3PO_4 foi observado uma redução da atividade catalítica. Apesar disso, ambos sofreram fotocorrosão, formando Ag metálica evidenciado pelos resultados observados pelo DRX e MEV.

Porém, é válido observar também mesmo os materiais Ag_2CO_3 e Ag_2CrO_4 que apresentaram menor desempenho na fotodegradação em relação aos demais, foram capazes de degradar 50% do poluente estudado. Estes resultados sugerem que os materiais de prata preparados apresentaram potencial aplicável no processo de fotocatalise heterogênea usando radiação eletromagnética visível, e podem ser efetivos na remediação de contaminantes orgânicos em meio aquoso. Além disso, o Ag_2CO_3 mostrou resultados relevantes, uma vez que sua resposta relativa em reciclo fotocatalítico foi muito superior aos demais fotocatalisadores. Ou seja, este fotocatalisador foi ainda mais eficiente na remoção do fenol em um segundo ciclo catalítico. Ainda não chegou a conclusões seguras em relação a esse comportamento, no entanto, é crescente o interesse pelo estudo da influência da presença de partículas metálicas na superfície de fotocatalisadores no aumento da atividade fotocatalítica de degradação.

Vale ressaltar ainda que a avaliação da influência de O_2 no processo de degradação apresentou resultados distintos. Para os materiais Ag_2O e Ag_2CO_3 não foi observado variação significativa na atividade fotocatalítica desses fotocatalisadores. No entanto, para o Ag_3PO_4 e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ observou-se que a presença de O_2 no sistema eleva a atividade fotocatalítica em 20% de ambos os materiais.

A avaliação dos radicais $\cdot\text{OH}$ produzidos durante o processo de fotocatalise heterogênea envolvendo tanto os fotocatalisadores baseados na modificação do TiO_2 : $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ quanto os baseados em compostos de Ag: Ag_2O , Ag_2CO_3 , e

Ag_3PO_4 revelou que não houve variação significativa do sinal de fluorescência. Isso sugere consequentemente, que nesses sistemas não foi produzido a 7HC como produto fluorescente da reação da COU com os radicais $\cdot\text{OH}$, o que indica então que a produção desses radicais foi relativamente baixa ou quase nula.

Por fim, é muito importante ressaltar o comportamento dos materiais avaliados em relação a sua atividade fotocatalítica de uma forma geral. Ao se comparar o desempenho fotocatalítico dos dois grupos de materiais fotocatalisadores estudados, baseados na modificação do TiO_2 e os baseados em compostos de prata foi possível perceber uma grande diferença nos resultados. Por exemplo, os fotocatalisadores de TiO_2 modificados, $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, apresentaram praticamente a mesma eficiência na degradação do fenol. Isso também foi observado nos fotocatalisadores baseados na prata, Ag_2O e Ag_3PO_4 . No entanto, vale salientar que ao se comparar a eficiência fotocatalítica dos materiais modificados $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ com seus respectivos materiais puros Ag_2O e Ag_3PO_4 notou-se que estes últimos se mostraram muito mais eficientes em relação aos modificados. Em resumo, com 120 minutos de processo, 50% do fenol foi degradado nos processos envolvendo o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e o $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. Já para os materiais puros, Ag_2O e Ag_3PO_4 a eficiência na remoção do fenol foi 90% no mesmo intervalo de tempo. Ou seja, a eficiência fotocatalítica foi cerca de 1,8 vezes maior nos materiais puros do que nos TiO_2 -modificados.

Em vista disso, foi possível concluir - e talvez seja essa a principal contribuição desse estudo - que modificação do TiO_2 com compostos de prata pode ser uma moeda de duas faces. Mesmo que a modificação do TiO_2 com o Ag_2O e o Ag_3PO_4 elevem a sua capacidade de absorção de fótons na região do visível (evidenciados pela espectroscopia UV-Vis) e aumentem a atividade fotocatalítica do TiO_2 puro nessa região do espectro eletromagnético, houve uma perda significativa no desempenho fotocatalítico de

degradação do fenol se comparado ao Ag_2O e Ag_3PO_4 puro. Ou seja, ao mesmo tempo em que se ganha com a possibilidade de uso de luz solar em sistemas que envolvem o TiO_2 , perde-se na eficiência dos fotocatalisadores de prata puros.

6. Bibliografia

- AHMED, S. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, n. 1, p. 3–18, 2010.
- AHMED, S. et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 311–330, 2011.
- ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química questionando a vida moderna e o meio ambiente**. [s.l.] Bookman, 2012.
- AZEVEDO, E. B. Poluição Vs. Tratamento de Água: Duas Faces da Mesma Moeda. **Química Nova na Escola**, v. 10, p. 21–25, 1999.
- BAI, S. et al. Assembly of Ag_3PO_4 nanocrystals on graphene-based nanosheets with enhanced photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 405, p. 1–9, 2013.
- BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. The polymorphs of calcium carbonate: an easy synthesis of aragonite. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 174–177, 2008.
- BI, Y. et al. Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag_3PO_4 sub-microcrystals with sharp corners and edges. **Chemical Communications**, v. 48, n. 31, p. 3748–3750, 2012a.
- BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA**. Resolução nº 001, de 23 de janeiro de 1986. Estabelece as definições, as responsabilidades, os critérios básicos e as diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação de Impacto Ambiental como um dos instrumentos da Política Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/> In: Resoluções. Acesso em: 20 de junho de 2016.
- CHEN, F. et al. Effective removal of high-chroma crystal violet over TiO_2 -based nanosheet by adsorption-photocatalytic degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 204, p. 107–113, 2012.
- CHEN, X. et al. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6503–6570, 2010.
- COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO. **Nosso Futuro Comum**. Rio de Janeiro, RJ: Fundação Getulio Vargas, 1988.
- CZILI, H.; HORVÁTH, A. Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO_2 nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, n. 3-4, p. 295–302, 2008.
- DAI, G.; YU, J.; LIU, G. A New Approach for Photocorrosion Inhibition of Ag_2CO_3 Photocatalyst with Highly Visible Light Responsive Reactivity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 29, p. 15519–15524, 2012a.
- DONG, P. et al. Ag_3PO_4 /reduced graphite oxide sheets nanocomposites with highly enhanced visible light photocatalytic activity and stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132, p. 45–53, 2013.
- DONG, S. et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 19, p. 14610–14630, 2015.
- DU, Y. et al. Facile synthesis of $\text{Ag}_2\text{O-TiO}_2$ /sepiolite composites with enhanced visible-light photocatalytic properties. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 12, p.

2219–2228, 2015.

FU, G. et al. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ hierarchical heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity for the degradation of phenol. **Catalysis Communications**, v. 40, p. 120–124, 2013.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

HE, H. et al. Ag_2O nanoparticle-decorated TiO_2 nanobelts for improved photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 97–102, 2016.

HEWER, T. L. R. **Preparação, modificação, caracterização e aplicação de catalisadores visando a degradação de compostos orgânicos poluentes pro processos oxidativos avançados**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

HEWER, T. L. R. et al. Ag_3PO_4 sunlight-induced photocatalyst for degradation of phenol. **RSC Advances**, v. 4, n. 65, p. 34674, 2014.

HU, H. et al. Enhanced photocatalytic activity of $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ coaxial hetero-nanowires. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 36, p. 10612, 2013.

HUA, H. et al. Gram-scale wet chemical synthesis of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ aggregated sphere heterostructure with high photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 91, p. 81–83, 2013.

KASUGA, T. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 1, p. 141–145, 2006.

KATSUMATA, H. et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A by Ag_3PO_4 under visible light. **Catalysis Communications**, v. 34, p. 30–34, 2013.

KIM, J.; CHOI, W. TiO_2 modified with both phosphate and platinum and its photocatalytic activities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 39–45, 2011.

KIM, S. et al. Enhancement of photocatalytic activity of titania–titanate nanotubes by surface modification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123–124, p. 391–397, 2012.

LEE, C.-K.; LIU, S.-S.; CHEN, H.-C. Application of hydrothermal method derived titanate nanotubes as adsorbents. **Recent patents on nanotechnology**, v. 3, p. 203–12, 2009.

LI, G.; WANG, Y.; MAO, L. Recent progress in highly efficient Ag-based visible-light photocatalysts. **RSC Advances**, v. 4, n. 96, p. 53649–53661, 2014.

LI, J. et al. Facile synthesis of Z-scheme $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{AgBr}$ ternary heterostructured nanorods with improved photostability and photoactivity. **Journal of Materials Chemistry. A**, v. 3, n. 10, p. 5474–5481, 2015a.

LI, J. et al. Preparation and characterization of graphene oxide/ Ag_2CO_3 photocatalyst and its visible light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 168–174, 2015b.

LI, J.; WU, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 1360–1384, 2015.

LIANG, Y. Q. Q. et al. Silver nanoparticles supported on TiO_2 nanotubes as active catalysts for ethanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 2, p. 276–287, 2011.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nature Materials**, v. 10, n. 12, p. 911–921, 2011.

LIU, C. et al. Ag-bridged Ag_2O nanowire network/ TiO_2 nanotube array p–n heterojunction as a highly efficient and stable visible light photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 319–324, 2015.

LIU, M. et al. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 46, n. 10, p. 1664, 2010.

LIU, Y. et al. Microwave hydrothermal synthesis of Ag₂CrO₄ photocatalyst for fast degradation of PCP-Na under visible light irradiation. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 63–67, 2012.

LOWELL, S. et al. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**. Londres, UK: Kluwer Academic Publishers, 2004.

LUO, J. et al. Enhanced photodegradation activity of methyl orange over Ag₂CrO₄/SnS₂ composites under visible light irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 77, p. 291–299, 2016.

LYU, L.-M. M.; WANG, W.-C. C.; HUANG, M. H. Synthesis of Ag₂O Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Hexapod Structures and Their Surface Properties. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 47, p. 14167–74, 2010.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MARTIN, D. J. et al. Facet engineered Ag₃PO₄ for efficient water photooxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 11, p. 3380, 2013.

MARTIN, D. J. et al. Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: performance, understanding and perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7808–7828, 2015b.

MEHRAJ, O. et al. In-situ anion exchange synthesis of AgBr/Ag₂CO₃ hybrids with enhanced visible light photocatalytic activity and improved stability. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 16–24, 2014.

MONIZ, S. J. A. et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting. A critical review. **Energy Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 731–759, 2015.

OLIVEIRA, A. M. P. **Preparação de nanoestruturas de TiO₂ por meio de tratamento hidrotérmico e aplicação no processo de fotocatalise heterogênea**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

OUYANG, S. et al. Correlation of Crystal Structures, Electronic Structures, and Photocatalytic Properties in a Series of Ag-based Oxides: AgAlO₂, AgCrO₂, and Ag₂CrO₄. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 12, p. 125402, 2009.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução a Espectroscopia**. 4a. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2010.

PAZ, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 448–460, 2010.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PIRHASHEMI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Ternary ZnO/AgBr/Ag₂CrO₄ nanocomposites with tandem n–n heterojunctions as novel visible-light-driven photocatalysts with excellent activity. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 14383–14393, 2015.

POYATOS, J. M. et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1-4, p. 187–204, 2010.

PU, Y.-C. et al. Au Nanostructure-Decorated TiO₂ Nanowires Exhibiting

Photoactivity Across Entire UV-visible Region for Photoelectrochemical Water Splitting. **Nano Letters**, v. 13, n. 8, p. 3817–3823, 2008.

RAHMAN, M. M. et al. Fabrication of highly sensitive acetone sensor based on sonochemically prepared as-grown Ag_2O nanostructures. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 122–128, 2012.

RAWAL, S. B.; SUNG, S. DO; LEE, W. I. Novel $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ composites for efficient decomposition of gaseous 2-propanol under visible-light irradiation. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 131–135, 2012.

REN, H.-T. et al. A facile preparation of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P25}$ photocatalyst for selective reduction of nitrate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 53–61, 2015a.

REN, H.-T. T. et al. Phase transformation synthesis of novel $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite with enhanced photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 142, p. 15–18, 2015b.

SANTOS DE ARAÚJO, K. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

SANTOS, M. L. et al. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Eclética Química**, v. 30, n. 3, p. 29–35, 2005.

SARKAR, D. et al. Three Dimensional $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ Type-II (p–n) Nanoheterojunctions for Superior Photocatalytic Activity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 2, p. 331–337, 2013a.

SARKAR, D. et al. Three Dimensional $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ Type-II (p–n) Nanoheterojunctions for Superior Photocatalytic Activity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 2, p. 331–337, 2013b.

SHRIVER, D. F. et al. **Química Inorgânica**. 4a. ed. [s.l.] Oxford University Press, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5a. ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora Guanabara Koogan, 1994.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. [s.l.] Grupo Gen - LTC, 2010.

SONG, S. et al. Structure effect of graphene on the photocatalytic performance of plasmonic $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-rGO}$ for photocatalytic elimination of pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 71–78, 2016.

SUNG-SUH, H. M. et al. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under visible and UV light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, n. 1-2, p. 37–44, 2004.

TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 197–201, 2004.

THOMAS, M.; GHOSH, S. . K.; GEORGE, K. . C. Characterisation of nanostructured silver orthophosphate. **Materials Letters**, v. 56, n. 4, p. 386–392, 2002.

TIAN, N. et al. Organic–inorganic hybrid photocatalyst $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ with highly efficient visible-light-active photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 467, p. 188–194, 2015.

TONG, H. et al. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. **Advanced Materials**, v. 24, n. 2, p. 229–251, 2012.

TURKI, A. et al. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138-139, p. 401–415, 2013.

WAN, J. et al. Facile synthesis of porous Ag_3PO_4 nanotubes for enhanced photocatalytic activity under visible light. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 615–622, 2015.

WANG, G. et al. Controlled synthesis of Ag_2O microcrystals with facet-dependent photocatalytic activities. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 39, p. 21189, 2012a.

WANG, H. et al. Au/ TiO_2 /Au as a Plasmonic Coupling Photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 10, p. 2–6, 2012b.

WANG, P. et al. Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 41, p. 7931–7933, 2008.

WANG, S. et al. Facile one-pot synthesis of uniform TiO_2 -Ag hybrid hollow spheres with enhanced photocatalytic activity. **Dalton transactions**, v. 42, n. 4, p. 1122–8, 2013.

WANG, X. et al. Ag_2O as a new visible-light photocatalyst: Self-stability and high photocatalytic activity. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 28, p. 7777–7780, 2011.

WU, A. et al. Morphology-controlled synthesis of Ag_3PO_4 nano/microcrystals and their antibacterial properties. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3043–3048, 2013.

XIANG, Q.; YU, J.; WONG, P. K. Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 1, p. 163–7, 2011.

XU, C. et al. Preparation, characterization, and photocatalytic properties of silver carbonate. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 20, p. 8732–8736, 2011.

XU, D. et al. Effects of the preparation method on the structure and the visible-light photocatalytic activity of Ag_2CrO_4 . **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 658–666, 2014.

XU, D. et al. Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag_2CrO_4 -GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 380–388, 2015a.

XU, H. et al. Fabrication of AgX-loaded Ag_2CO_3 (X = Cl, I) composites and their efficient visible-light-driven photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 347–357, 2015b.

XU, Y.-S.; ZHANG, W.-D. Morphology-controlled synthesis of Ag_3PO_4 microcrystals for high performance photocatalysis. **CrystEngComm**, v. 15, n. 27, p. 5407, 2013.

YAO, W. et al. Synthesis and characterization of high efficiency and stable $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 4050–4055, 2012.

YI, Z. et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. **Nature Materials**, v. 9, n. 7, p. 559–564, 2010b.

YU, C. et al. Enhancement of the visible light activity and stability of Ag_2CO_3 by formation of AgI/ Ag_2CO_3 heterojunction. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 312–318, 2014.

YU, W. et al. Enhancement of visible light photocatalytic activity of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{F}$ -

TiO₂ composites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 407, p. 25–31, 2015.

ZHANG, G.-W. et al. Enhanced photocatalytic performance of titania nanotubes modified with sulfuric acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363–364, n. 364, p. 423–429, 2012.

ZHANG, M.; LI, L.; ZHANG, X. One-dimensional Ag₃PO₄/TiO₂ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol. **RSC Advances**, v. 5, n. 38, p. 29693–29697, 2015.

ZHANG, Y. et al. Decoration of Cu nanowires with chemically modified TiO₂ nanoparticles for their improved photocatalytic performance. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 19, p. 6728–6736, 2013.

ZHAO, D. et al. Surface Modification of TiO₂ by Phosphate: Effect on Photocatalytic Activity and Mechanism Implication. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 15, p. 5993–6001, 2008.

ZHAO, F.-M. M. et al. Ag₃PO₄/TiO₂ composite for efficient photodegradation of organic pollutants under visible light. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 833–838, 2014.

ZHOU, W. et al. Ag₂O/TiO₂ Nanobelts Heterostructure with Enhanced Ultraviolet and Visible Photocatalytic Activity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 8, p. 2385–2392, 2010.

ZHU, L. et al. Fabrication of AgBr/Ag₂CrO₄ composites for enhanced visible-light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, Part B, p. 12509–12513, 2015.